



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 003 002
A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 78810031.1

㉑ Anmeldetag: 18.12.78

㉒ Int. Cl.²: **C 08 F 2/50, C 07 C 49/82,**
C 07 C 69/00, C 07 C 97/00,
C 07 C 103/42, C 07 C 121/00,
C 07 C 143/78, C 07 C 147/103,
C 07 C 149/20, C 07 D 307/82,
C 07 D 311/22

㉓ Priorität: 22.12.77 CH 15884/77
08.03.78 CH 2518/78
18.09.78 CH 9723/78

㉔ Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,
CH-4002 Basel (CH)

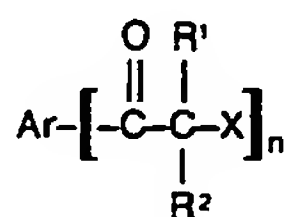
㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.07.79
Patentblatt 79/14

㉖ Erfinder: Felder, Louis, Dr., Röhrenring 5, CH-4058
Basel (CH)
Erfinder: Kirchmayr, Rudolf, Dr., Ettingerstrasse 9,
CH-4147 Aesch (CH)
Erfinder: Hüsler, Rinaldo, Dr., Belchenstrasse 12,
CH-4054 Basel (CH)

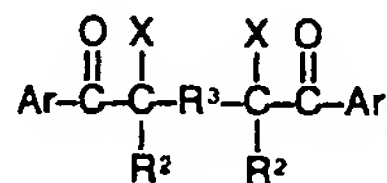
㉗ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL SE

㉘ Verwendung von aromatisch-aliphatischen Ketonen als Photoinitiatoren, photopolymerisierbare Systeme enthaltend solche Ketone und neue aromatisch-aliphatische Ketone.

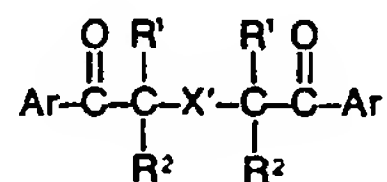
㉙ Aromatisch-aliphatische Ketone der Formeln I, II, III oder IV



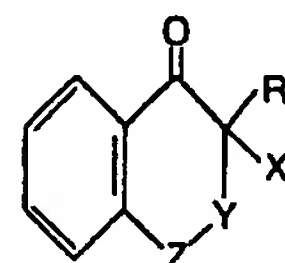
I



II



III



IV

worin n 1 oder 2 ist, Ar ein Arylrest ist, R¹ und R² einwertige aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Reste sind, R³ eine direkte Bindung oder ein zweiwertiger organischer Rest ist, X eine Hydroxyl-, oder Aminogruppe oder deren einwertige Verätherungs- oder Silylierungsprodukte und X' eine zweiwertige Amin-, Äther- oder Siloxygruppe darstellen, Y eine direkte Bindung oder CH₂ ist und Z O, S, SO₂, CH₂ oder C(CH₃)₂ bedeutet, sind als Initiatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sowie für die photochemische Vernetzung von Polyolefinen geeignet. Ein Teil dieser Verbindungen sind neue Verbindungen, die in Analogie zu den bereits bekannten Verbindungen dieses Typs hergestellt werden können.

EP 0 003 002 A2



3-11498/1-5

Verwendung von aromatisch-aliphatischen Ketonen als
Photoinitiatoren, photopolymerisierbare Systeme enthaltend
solche Ketone und neue aromatisch-aliphatische Ketone

Die Erfindung betrifft die Verwendung aromatisch-aliphatischer Ketone, die in der α -Stellung substituiert sind, als Initiatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen oder die photochemische Vernetzung von Polyolefinen sowie die solche Initiatoren enthaltenden photopolymerisierbaren bzw. vernetzbaren Systeme.

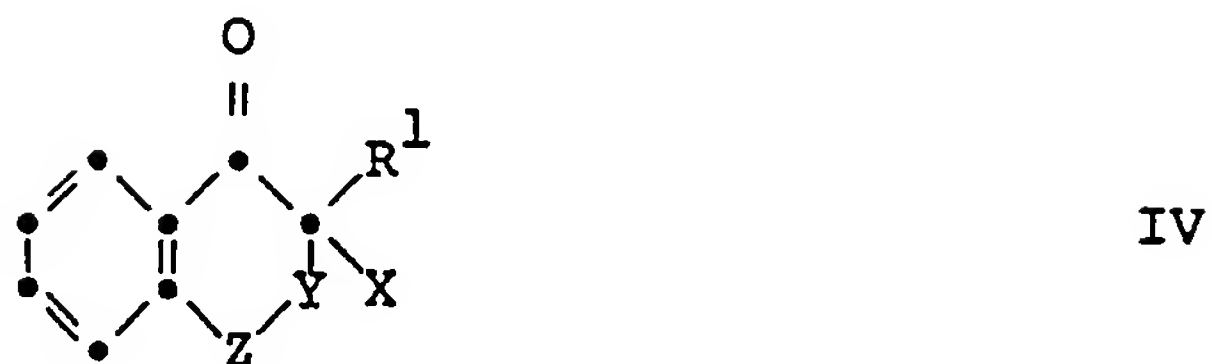
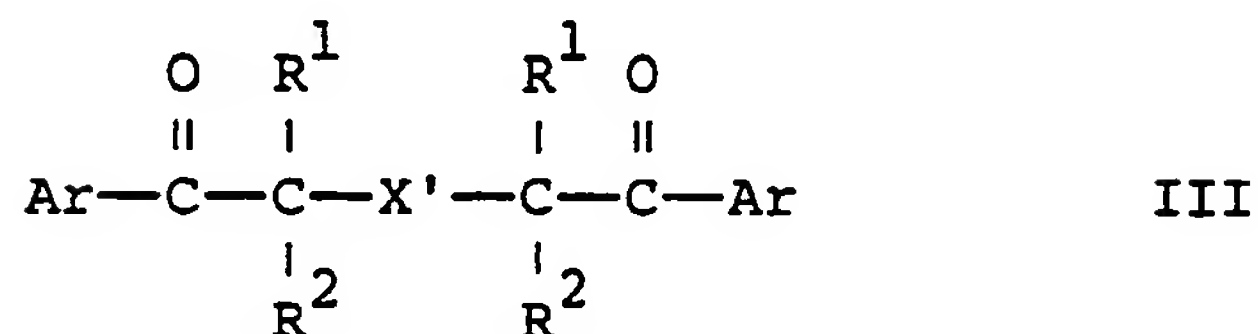
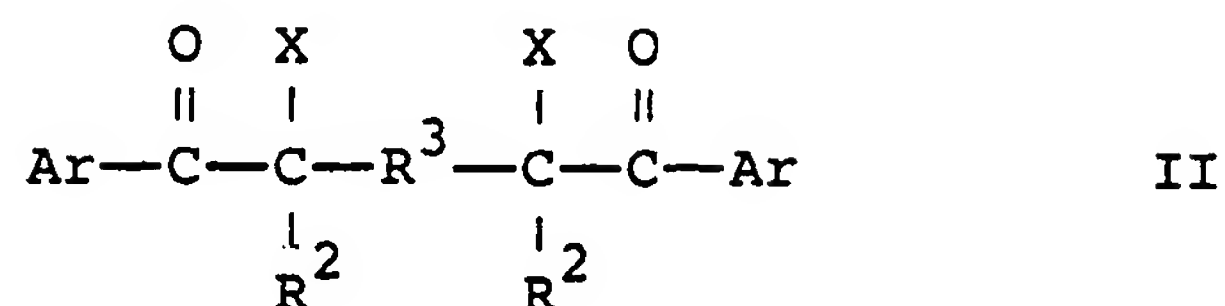
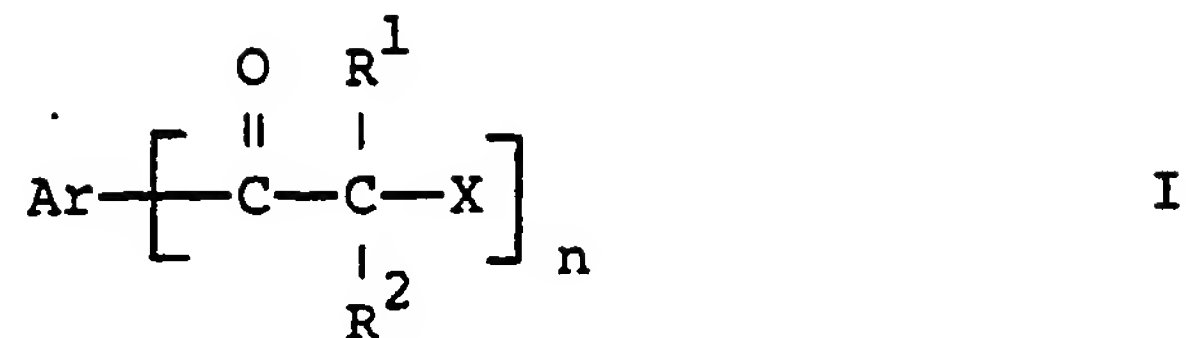
Photochemische Polymerisationsprozesse haben in der Technik erhebliche Bedeutung erlangt, vor allem in solchen Fällen, wo dünne Schichten in kurzer Zeit gehärtet werden müssen, wie z.B. bei der Härtung von Lacküberzügen oder bei Trocknung von Druckfarben. Die UV-Bestrahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren zeigt gegenüber herkömmlichen Härtungsverfahren eine Reihe von Vorteilen, deren wichtigster wohl die hohe Geschwindigkeit der Photohärtung ist. Die Geschwindigkeit ist stark vom verwendeten Photoinitiator abhängig und es hat nicht an Versuchen gefehlt, die herkömmlichen Initiatoren durch immer bessere und wirksamere Verbindungen zu ersetzen. Zu den wirksamsten Photoinitiatoren gehören Derivate des Benzoin, vor allem Benzoin-äther wie sie bei-

spielsweise in der DT-PS 1 694 149 beschrieben werden, Derivate des α -Hydroxymethylbenzoin wie sie in der DT-OS 1 923 266 beschrieben sind, sowie Dialkoxyacetophenone und Benzil-monoketale, wie sie beispielsweise in der DT-OS 2 261 383 oder 2 232 365 beschrieben sind. α -Aminoacetophenone und α -Diaminoacetophenone wurden kürzlich im US Patent 4 048 034 und α -Hydroxy- α -alkylolacetophenone und deren Aether in der DT-OS 2 357 866 als Photoinitiatoren vorgeschlagen.

Nachteile, die diesen bekannten Photoinitiatoren anhaften, sind z.T. ungenügende Dunkellagerstabilität der mit solchen Initiatoren vermischten photopolymerisierbaren Systeme. Einige Benzoinderivate neigen zur Vergilbung der gehärteten Massen. Andere Initiatoren besitzen unzureichende Reaktivität, was sich in relativ langen Härtingszeiten äussert, oder sie sind in den photopolymerisierbaren Systemen zu wenig löslich oder sie werden durch Luftsauerstoff rasch inaktiviert.

In der Technik besteht daher ein Bedarf an Photoinitiatoren, die im Substrat gut löslich sind und bei guter Dunkellagerstabilität die Photopolymerisation rascher auslösen und eine höhere Polymerausbeute pro Zeiteinheit ergeben als die bekannten Photoinitiatoren. Durch die Verwendung solcher verbesserter Photoinitiatoren würden sich die kostspieligen industriellen UV-Bestrahlungsanlagen besser ausnützen lassen.

Es wurde gefunden, dass Verbindungen der nachstehenden Formeln I, II, III und IV die geforderten Eigenschaften als Photoinitiatoren besitzen, vor allem eine schnelle Polymerisation bewirken und die geschilderten Nachteile nicht oder in wesentlich geringerem Masse aufweisen als die bekannten Photoinitiatoren. Sie eignen sich ausserdem zur photochemischen Vernetzung von Polyolefinen. Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV



worin n 1 oder 2 ist,


Ar, wenn n=1 ist, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Reste Cl, Br, CN, OH, C₁-C₁₂Alkyl, -OAlk, -OPhenyl, -SAlk, -SCH₂CH₂OH, -SPhenyl, -SO₂Alk, -SO₂Phenyl, -COOAlk, -SO₂NH₂, -SO₂NHAlk, -SO₂N(Alk)₂, -NHAlk, -N(Alk)₂, -NHCOAlk oder -NHCO-phenyl, substituiertes C₆-C₁₄-Aryl, Thienyl, Pyridyl, Furyl, Indanyl oder Tetrahydronaphthyl darstellt und

Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet und

wenn n=2 ist, C₆-C₁₂ Arylen, eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- oder einen zweiwertigen 9,10-Dihydroanthracenrest bedeutet,

X eine der Gruppen -NR⁴R⁵, -OR⁶, -OSiR⁷(R⁸)₂ oder zu-

sammen mit R^1 eine Gruppe $-O-CH(R^9)-$, $-O-CH(R^9)-O-(CH_2)_{1-2}-$,
oder $-O-C_1-C_4$ Alkylen- darstellt,

X' eine der Gruppen $-NR^{10}-$, $-N(C_6-C_{14} \text{ Aryl})-$, $-N$  $-$,
 $-N(R^{10})-R^{11}-N(R^{10})-$, $-O-$, $-O-R^{12}-O-$, $-O-SiR^7R^8-O-$
oder $-O-SiR^7R^8-O-SiR^7R^8-O-$ darstellt,

Y eine direkte Bindung oder $-CH_2-$ darstellt,

Z $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$, oder $-C(CH_3)_2-$ darstellt,

T $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ oder
 $-CH=CH-$ darstellt,

R^1 in Formel I bei $n=1$ und $X=-OR^6$ unsubstituiertes oder
durch C_2-C_8 Acyloxy, $-NR^4R^5$, $-COOAlk$ oder CN substi-
tuiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, C_5-C_6 Cycloalkyl
oder C_7-C_9 Phenylalkyl bedeutet, und in allen anderen
Fällen unsubstituiertes oder durch $-OH$, $OAlk$, C_2-C_8
Acyloxy, $-NR^4R^5$, $-COOAlk$ oder $-CN$ substituiertes
 C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_4 Alkenyl, C_5-C_6 Cycloalkyl oder
 C_7-C_9 Phenylalkyl bedeutet,

R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder eine
Gruppe $-CH_2CH_2R^{13}$ ist, oder zusammen mit R^1 C_2-C_8
Alkylen oder C_3-C_9 Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,

R^3 eine direkte Bindung, C_1-C_6 Alkylen, C_2-C_6 Oxaalkylen,
 C_2-C_6 Thia-, S-Oxothia- oder S-Dioxothiaalkylen, Phe-
nylen, Diphenylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen
bedeutet oder zusammen mit den beiden Substituenten
 R^2 und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten
gebunden sind, einen Cyclopentan-, Cyclohexen-, Endo-
methylen cyclohexan oder Cyclohexanring bildet,

R^4 C_1-C_{12} Alkyl, durch $-OH$, $OAlk$ oder $-CN$ substituiertes
 C_2-C_4 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Cyclohexyl, C_7-C_9 Phenyl-
alkyl, Phenyl oder durch Cl , Alk , OH , $OAlk$ oder
 $-COOAlk$ substituiertes Phenyl bedeutet,

R^5 C_1-C_{12} Alkyl, durch OH , $OAlk$ oder CN substituiertes
 C_2-C_4 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Cyclohexyl oder C_7-C_9 Phe-

nylalkyl bedeutet oder zusammen mit $R^4 C_4-C_5$ Alkylen bedeutet, das durch -O- oder $-NR^{14}$ - unterbrochen sein kann, oder im Falle von Verbindungen der Formel I zusammen mit $R^2 C_1-C_9$ Alkylen oder Phenylalkylen oder C_2-C_3 Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,

R^6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, durch Cl, Br, OH, OAlk, SAlk, C_2-C_8 Acyloxy, -COOAlk, -CONHAlk, -CON(Alk) $_2$ oder CN substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl oder 2-Tetrahydropyranyl bedeutet,

R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und C_1-C_4 Alkyl oder Phenyl bedeuten,

R^9 Wasserstoff, C_1-C_8 Alkyl oder C_6-C_{14} Aryl,

R^{10} C_1-C_8 Alkyl, Cyclohexyl oder Benzyl,

R^{11} C_2-C_8 Alkylen, Xylylen, Phenylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen-,

R^{12} C_2-C_8 Alkylen, C_4-C_6 Oxaalkylen oder Xylylen,

R^{13} -CONH $_2$, -CONHAlk, -CON(Alk) $_2$, -P(O)(OAlk) $_2$, 2-Pyridyl oder 2-Oxo-1-pyrrolidinyll und

R^{14} C_1-C_4 Alkyl, -CH $_2$ CH $_2$ CN oder -CH $_2$ CH $_2$ COOAlk bedeuten,

als Initiatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sowie für die photochemische Vernetzung von Polyolefinen.

Es handelt sich bei diesen Verbindungen also um aromatisch-aliphatische Ketone, deren α -C-Atom tertiär ist und durch eine Hydroxyl- oder Aminogruppe oder deren Verätherungs- oder Silylierungsprodukt substituiert sind. Dabei kann der aliphatische Rest auch cycloaliphatisch oder araliphatisch sein oder mit dem aromatischen Rest unter Ringschluss verknüpft sein, was den benzocyclischen Ketonen der Formel IV entspricht.

Von den oben angeführten Substituenten können R^1 , R^2 , R^9 und R^{10} Alkyl mit 1-8 C-Atomen sein, was z.B. Methyl,

Aethyl, Propyl, Butyl, Hexyl oder Octyl sein kann. R^4 , R^5 und R^6 als Alkyl können unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1-12 C-Atomen sein wie z.B. Methyl, Aethyl, Isopropyl, tert. Butyl, Isoamyl, n-Hexyl, 2-Aethylhexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl. Alk bedeutet einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen wie z.B. Methyl, Aethyl, Isopropyl, n-Butyl oder tert. Butyl.

R^1 , R^2 , R^6 in der Bedeutung von Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl oder Acyloxyalkyl können z.B. Hydroxymethyl, 1-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Isopropoxyäthyl, 1-Hydroxyisobutyl, 1-Acetyloxybutyl, 1-Acryloyloxyhexyl, 1-Hydroxyoctyl, 3-Benzoyloxypropyl, Methoxymethyl oder Isobutyloxymethyl sein. Der Acylrest kann dabei der Rest einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure sein. Bevorzugt handelt es sich um 1-Hydroxyalkylreste und deren Aether bzw. Ester. R^4 und R^5 als Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl können z.B. 2-Hydroxyäthyl, 2-Butoxyäthyl, 2-Methoxypropyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Aethoxybutyl sein. Bevorzugt handelt es sich dabei um 2-Hydroxyalkylreste und deren Aether.

R^1 , R^2 als durch $-NR^4R^5$ substituiertes Alkyl kann beispielsweise Dibutylaminomethyl, 2-Piperidinoäthyl oder 2-Dimethylaminopropyl sein.

Durch CN substituiertes Alkyl kann im Fall von R^1 , R^2 , R^4 , R^5 oder R^6 z.B. 2-Cyanoäthyl, 2-Cyanopropyl oder 4-Cyanobutyl sein, im Falle von R^1 , R^2 und R^4 auch z.B. Cyanomethyl, 2-Cyanohexyl oder 4-Cyanooctyl. Bevorzugt ist der 2-Cyanoäthylrest.

Durch $-COOAlk$ substituiertes Alkyl kann im Falle von R^1 , R^2 und R^6 z.B. $-CH_2COOC_2H_5$, $-CH_2CH_2COOCH_3$, $-(CH_2)_3COOCH_3$ oder $-CH_2-CH(C_2H_5)-COOC_4H_9$ sein. R^6 als durch $-CONHAlk$ oder $-CONH(Alk)_2$ substituiertes Alkyl kann beispielsweise $-CH_2CONHCH_3$, $-CH_2CH_2CON(CH_3)_2$ oder $-CH_2CH(CH_3)-CONHC_4H_9$ sein.

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und R^6 als Alkenyl können z.B. Allyl, Methallyl oder 2-Butenyl sein.

R^1 und R^2 in der Bedeutung von Cycloalkyl können Cyclopentyl oder Cyclohexyl sein. R^1 , R^2 , R^4 und R^5 in der Bedeutung von Phenylalkyl können z.B. Benzyl, Phenyläthyl oder Dimethylbenzyl sein.

Ar als Aryl oder substituiertes Phenyl kann z.B. Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Diphenyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Dichlorphenyl, Mesityl, Isopropylphenyl, Phenoxyphenyl, Cyanophenyl, p-Nonylphenyl, Hydroxyphe-
nyl, Toly, tert. Butylphenyl, Xyl, Isopropyl-chlorphenyl, Methoxyphenyl, Aethoxyphenyl, Phenoxyphenyl, Chlortolyl, Bromxyl, Methylthiophenyl, Phenylthiophenyl, Butylsulfo-
phenyl, Phenylsulfophenyl, Aethoxycarbonylphenyl, tert. But-
oxycarbonylphenyl, Methylaminosulfophenyl, Dipropylamino-
sulfophenyl, Dimethylaminophenyl, Benzoylaminophenyl oder Acetylaminophenyl sein.

R^9 als Aryl kann z.B. Phenyl, Toly, Naphthyl, Di-
phenyl oder Phenanthryl sein.

R^1 und R^2 zusammen können Alkylen oder Oxa- oder Azaalkylen bedeuten. In diesem Fall bilden R^1 und R^2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Pyrrolidin- oder Piperidin-ring.

R^2 und R^5 zusammen können Alkylen oder Phenylalkylen mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Oxa- oder Azaalkylen bedeuten. In diesem Fall bilden R^2 und R^5 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das R^2 gebunden ist, und dem N-Atom, an das R^5 gebunden ist, einen 3- bis 6-gliedrigen Ring wie z.B. einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Imid-
azolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring.

R^4 und R^5 zusammen können Alkylen mit 4-5 C-Atomen bedeuten, das durch -O- oder -NR¹⁴- unterbrochen sein kann. In diesem Fall bilden R^4 und R^5 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin-, 4-Alkylpiperazin-, 4-Cyanäthylpiperazin- oder 4-Alkoxycarbonyläthylpiperazinring.

X und R^1 zusammen können eine Gruppe $-O-CH(R^9)-$,
 $-O-CH(R^9)-O-(CH_2)_{1-2}-$ oder $-O-C_1-C_4$ -Alkylen- darstellen.

In diesem Fall bilden R^1 und X zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Oxiran-, Oxetan-, Oxolan-, Tetrahydropyran-, 1,3-Dioxolan- oder 1,3-Dioxanring, der durch Alkyl oder Aryl substituiert sein kann.

R^3 kann Alkylen mit 1-6 C-Atomen sein, R^{11} und R^{12} Alkylen mit 2-8 C-Atomen. Beispiele hierfür sind - innerhalb der angegebenen Anzahl der C-Atome - Methylen, 1,2-Aethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,6-Hexylen, 2-Methyl-3-äthyl-1,4-butylen oder 1,8-Octylen. R^3 kann auch Oxaalkylen, Thiaalkylen und Mono- oder Dioxothiaalkylen mit 2-6 C-Atomen sein wie z.B. 2-Oxa-1,3-propylen, 3-Oxa-2,4-pentylen, 3-Oxa-1,5-pentylen, $-CH_2SCH_2-$, $-CH_2CH_2SOCH_2CH_2-$ oder $-(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_3-$.

Ar kann Arylen mit 6-12 C-Atomen bedeuten wie z.B. Phenylen, Naphthylen oder Diphenylen.

Die Verbindungen der Formel IV stellen, wenn Y eine direkte Bindung ist, Derivate von Indanon, Cumaranon oder Thiocumaranon dar. Wenn Y CH_2 ist, so handelt es sich um Derivate von Tetralon, Chromanon oder Thiochromanon.

Ein besonderer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formeln I oder II, worin X eine Gruppe $-NR^4R^5$ ist. Diese Verbindungen stellen am α -C-Atom verzweigte und durch Aminogruppen substituierte Aryl-alkyl-Ketone dar.

Ein zweiter besonderer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formeln I oder II, worin X eine Gruppe $-OR^6$ bedeutet. Diese Verbindungen stellen in α -Stellung verzweigte und durch Hydroxyl- oder Aethergruppen substituierte Aryl-alkyl-Ketone dar.

Ein weiterer besonderer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I oder II, worin X eine Gruppe $-\text{OSiR}^7(\text{R}^8)_2$ bedeutet. Diese Verbindungen stellen in α -Stellung verzweigte und durch Siloxygruppen substituierte Aryl-alkyl-Ketone dar. Beispiele für die Gruppe $-\text{OSiR}^7(\text{R}^8)_2$ sind z.B. die Reste Trimethylsiloxy Dimethylphenylsiloxy, Methyldiphenylsiloxy oder Triphenylsiloxy.

Bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV, worin n 1 oder 2 ist, Ar, wenn n=1 ist, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Reste Cl, Br, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, -OAlk, -OPhenyl, -COOAlk, $-\text{N}(\text{Alk})_2$ oder -NHCOAlk substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, Indanyl oder Tetrahydronaphthyl darstellt und Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet und wenn n=2 ist, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ Arylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- bedeutet, X eine der Gruppen $-\text{NR}^4\text{R}^5$ oder $-\text{OR}^6$ darstellt, X' eine der Gruppen $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$, $-\text{N}(\text{R}^{10})-\text{R}^{11}-\text{N}(\text{R}^{10})-$ oder $-\text{O}-\text{R}^{12}-\text{O}-$ darstellt, Y eine direkte Bindung oder $-\text{CH}_2-$ darstellt, Z $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ darstellt, T $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ darstellt, R^1 in Formel I bei n=1 und X = $-\text{OR}^6$ unsubstituiertes oder durch -COOAlk oder CN substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkyl, oder $\text{C}_7\text{-C}_9$ Phenylalkyl bedeutet, und in allen anderen Fällen unsubstituiertes oder durch -OH, OAlk, -COOAlk oder -CN substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkyl, oder $\text{C}_7\text{-C}_9$ Phenylalkyl bedeutet, R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder $\text{C}_3\text{-C}_4$ Alkenyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^{13}$ ist, oder zusammen mit R^1 $\text{C}_2\text{-C}_6$ Alkylen oder $\text{C}_3\text{-C}_4$ Oxa- oder Azaalkylen bedeutet, R^3 eine direkte Bindung oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ Alkylen bedeutet oder zusammen mit den beiden Substituenten R^2 und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring bildet, R^4 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, durch OH, OAlk oder CN substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_4$ Alkyl oder $\text{C}_3\text{-C}_5$ Alkenyl bedeutet,

R^5 C_1-C_{12} Alkyl, durch OH, OAlk oder CN substituiertes C_2-C_4 Alkyl oder C_3-C_5 Alkenyl, bedeutet oder zusammen mit R^4 C_4-C_5 Alkylen bedeutet, das durch -O- oder $-NR^{14}$ - unterbrochen sein kann, R^6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, durch Cl, Br, OH, OAlk, -COOAlk, oder CN substituiertes C_1-C_6 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Benzyl, Phenyl oder zusammen mit R^2 C_3-C_4 Alkylen oder $-CH_2-O-CH_2-$ bedeutet, R^{10} C_1-C_8 Alkyl, R^{11} C_2-C_8 Alkylen, R^{12} $C-C_8$ Alkylen, C_4-C_6 Oxaalkylen oder Xylylen, R^{13} -CONH₂, -CONHAlk, -CON(Alk)₂, -P(O)(OAlk)₂ oder 2-Pyridyl und R^{14} C_1-C_4 Alkyl, $-CH_2CH_2CN$ oder $-CH_2CH_2-COOAlk$ bedeuten.

Unter diesen Verbindungen sind die Verbindungen der Formel I bevorzugt, insbesondere diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen $n=1$ und $X=OH$ ist und R^1 und R^2 zusammen C_2-C_5 Alkylen darstellen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formeln I, II oder III, worin n 1 oder 2 ist, Ar, wenn $n=1$ ist, unsubstituiertes oder durch Cl, Br, Alk oder OAlk substituiertes C_6-C_{14} Aryl darstellt und Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet und wenn $n=2$ ist, C_6-C_{12} Arylen, oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- bedeutet, X eine der Gruppen $-NR^4R^5$ oder $-OR^6$ darstellt, X' die Gruppe



darstellt, R^1 C_1-C_8 Alkyl bedeutet, R^2 C_1-C_8 Alkyl oder Allyl ist, R^3 eine direkte Bindung oder C_1-C_6 Alkylen ist, R^4 C_1-C_{12} Alkyl bedeutet, R^5 C_1-C_{12} Alkyl bedeutet oder zusammen mit R^4 C_4-C_5 Alkylen bedeutet, das durch -O- oder -NAlk- unterbrochen sein kann und R^6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, durch OH oder OAlk substituiertes C_2-C_4 Alkyl, Allyl, Benzyl, Phenyl oder zusammen mit R^2 $-CH_2-O-CH_2-$ bedeutet.

Unter diesen Verbindungen sind die Verbindungen der Formel I oder II bevorzugt, in denen X Allyloxy,

C_1-C_6 - Hydroxy- oder Alkoxyalkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2$, Benzyloxy oder Phenyloxy ist oder zusammen mit $R^2 -O-CH$ darstellt, sowie die Verbindungen der Formel I, II oder worin Ar p-Phenoxyphenyl oder ein Tetrahydronaphtalinre.

Beispiele für erfindungsgemäss verwendbare Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist, sind folgende:

- 2-Hydroxy-2-methyl-propiofenon
- 2-Hydroxy-2-äthyl-propiofenon
- 2-Hydroxy-2-butyl-propiofenon
- 2-Methoxy-2-methyl-propiofenon
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-chlorpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(3,4-dichlorpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-methoxypropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(2,4-dimethoxypropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-phenoxypropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-acetylaminopropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-methylpropiofenon)
- 2-Methoxy-2-methyl-(o-methylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(m-methylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(2,4-dimethylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(3,4-dimethylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-butylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-tert.butylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-isopropylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-octylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-laurylpropiofenon)
- 2-Methoxy-2-methyl-(o-chlorpropiofenon)
- 2-Methoxy-2-methyl-(o-methylpropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-methylthio-propiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-dimethylaminopropiofenon)
- 2-Hydroxy-2-methyl-(p-carbäthoxy-propiofenon)
- 2-Phenoxy-2-methyl-propiofenon
- 2-Methylthiomethoxy-2-methyl-propiofenon

2-Allyloxy-2-methyl-propiophenon
2-Benzyloxy-2-methyl-propiophenon
2-(2-Methoxycarbonyläthoxy)-2-methyl-propiophenon
2-(2-Cyanoäthoxy)-2-methyl-propiophenon
2-Aethoxy-2-methyl-propiophenon
2-Methoxyäthoxy-2-methyl-propiophenon
2-Hydroxymethoxy-2-methyl-propiophenon
2-Hydroxyäthoxy-2-methyl-propiophenon
2-Acetoxymethoxy-2-methyl-propiophenon
2-Benzoyloxymethoxy-2-methyl-propiophenon
2-(o-Hydroxyphenoxy)-2-methyl-propiophenon
3-Benzoyl-3-hydroxy-heptan
2-Benzoyl-2-hydroxy-pentan
3-Benzoyl-3-hydroxy-pentan
2-(2-Carbäthoxyphenoxy)-2-methyl-propiophenon
2-Methyl-2-piperidino-3-phenyl-3-hydroxy-propiophenon
2-Methyl-2-morpholino-3-phenyl-3-hydroxy-propio-
phenon
2-Methyl-2-dimethylamino-3-phenyl-3-hydroxy-pro-
piophenon
 α -Hydroxy- α - α -bis-(cyanäthyl)-acetophenon
 γ -Hydroxy- γ -benzoylpimelinsäure-diäthylester
2-Hydroxy-2-methyl-3-phenyl-3-dimethylaminopropio-
phenon
2-Di-(2-hydroxyäthyl)-amino-2-methyl-3-phenyl-pro-
piophenon
2-Methyl-2,3-dipiperidino-3-phenyl-propiophenon
2,3-Bis-(dimethylamino)-3-phenyl-propiophenon
2-Hydroxy-2,3-dimethyl-3-phenyl-3-dimethylamino-
propio-phenon
2-Dimethylamino-2-methyl-propiophenon
2-Diäthylamino-2-methyl-propiophenon
2-Dibutylamino-2-methyl-propiophenon
2-Di-hydroxyäthylamino-2-methyl-propiophenon

2-Piperidino-2-methyl-propiofenon
2-(2-Methylpiperidino)-2-methyl-propiofenon
2-Morpholino-2-methyl-propiofenon
2-Piperazino-2-methyl-propiofenon
2-(4-Methylpiperazino)-2-methyl-propiofenon
2-(4-Carbäthoxyäthylpiperazino)-2-methyl-propiofe-
non
2-Pyrrolidino-2-methyl-propiofenon
2-Methylphenylamino-2-methyl-propiofenon
1-Benzoyl-cyclohexanol
1-Benzoyl-cyclopentanol
1-Benzoyl-cyclopropanol
3-p-Methoxybenzoyl-3-dimethylaminoheptan
6-(2-Hydroxyisobutyryl)-tetralin
5-(2-Hydroxyisobutyryl)-indan
6-(2-Dimethylamino-isobutyryl)-tetralin
6-(2-Morpholino-isobutyryl)-tetralin
6-(2-Piperidino-isobutyryl)-tetralin
6-(2-Piperazino-isobutyryl)-tetralin
2-(2-Methoxybenzoyl)-2-diallylaminopropan
2-(2-Thenoyl)-2-piperidinopropan
2-(2-Naphthoyl) 2-acetoxybutan
2-p-Phenylbenzoyl-2-di-(2-hydroxyäthyl)-aminopropan
1-Methyl-2-o-chlorbenzoyl-piperidin
1-Benzyl-2-benzoyl-3-phenylaziridin
1-Cyclohexyl-2-benzoyl-3-phenylaziridin
2-o-Toluy1-2-(trimethylsiloxyl)-propan
2-Hydroxy-2-methyl-(p-isopropylpropiofenon)
2-Hydroxymethoxy-2-methyl-propiofenon
2-Hydroxymethoxy-2-methyl-(2,5-dimethylpropiofenon)
2-Hydroxymethoxy-2-methyl-(p-isopropylpropiofenon)
5-Methyl-5-benzoyl-1,3-dioxolan
2,5-Dimethyl-5-benzoyl-1,3-dioxolan
2-Phenyl-5-methyl-5-benzoyl-1,3-dioxolan

5-Methyl-5- (p-isopropylbenzoyl)-1,3-dioxolan
 2,3-Epoxy-2-methyl-3-phenyl-propiofenon
 2-Acetoxymethoxy-2-methyl-propiofenon
 2-Benzoyloxymethoxy-2-methyl-propiofenon
 2-Hydroxy-2-methyl-3-dimethylamino-propiofenon
 2-Methoxy-2-methyl-3-dimethylamino-propiofenon
 2-Hydroxy-2-methyl-3-morpholino-propiofenon
 2-Hydroxy-2-methyl-4-N,N-diäthylcarbamoyl-butyro-
 phenon
 2-Morpholino-2-methyl-4-N,N-diäthylcarbamoylbutyro-
 phenon
 2-Hydroxy-2-methyl-4- (2-pyridyl)-butyrophenon
 2-Hydroxy-2-methyl-4-diäthylphosphono-butyrophenon
 2-Hydroxy-2-benzyl-propiofenon
 2-Hydroxy-2- (p-methylbenzyl)-propiofenon
 2-Hydroxy-2-cyclohexyl-propiofenon
 2-Hydroxy-2-cyclopentyl-propiofenon
 2- (2-Hydroxyäthoxy)-2-methyl-propiofenon
 2-Hydroxy-2-allyl-propiofenon
 2-Hydroxy-2-methyl-4- (2-oxo-1-pyrrolidiny1)-butyro-
 phenon.

Beispiele für Verbindungen der Formel I, worin $n=2$ ist, sind:

4,4'-Bis- (α-hydroxy-isobutyryl)-diphenyloxyd
 4,4'-Bis- (α-hydroxy-isobutyryl)-diphenyl
 4,4'-Bis- (α-hydroxy-isobutyryl)-diphenylsulfid
 4,4'-Bis- (α-hydroxy-isobutyryl)-diphenylmethan
 4,4'-Bis- (α-piperidino-isobutyryl)-diphenyloxyd
 4,4'-Bis- [α- (isopropylamino)-isobutyryl]-diphenyl
 4,4'-Bis- (α-benzoyloxy-isobutyryl)-diphenyloxyd.
 4,4'-Bis- (α-hydroxy-isobutyryl)-diphenyläthan

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

1,4-Diphenyl-2,3-dimethyl-2,3-dihydroxy-butandion-
1,4

2,4-Dibenzoyl-2,4-dihydroxy-pentan

2,9-Dibenzoyl-2,9-dimethyl-3,8-dioxadecan

2,7-Dibenzoyl-2,7-dimethyl-3,6-dioxaoctan

1,6-Diphenyl-2,5-dimethyl-2,5-dihydroxy-hexandion-
1,6

1,4-Diphenyl-2,3-dimethyl-2,3-bis-(dimethylamino)-
butandion-1,4

1,4-Diphenyl-2,3-dimethyl-2,3-dipiperidyl-butan-
dion-1,4

1,2-Bis-hydroxy-1,2-bis-benzoyl-cyclohexan

1,2-Bis-dimethylamino-1,2-bis-benzoyl-cyclohexan

1,2-Bis-morpholino-1,2-bis-benzoyl-cyclohexan

Bis-(3-hydroxy-3-benzoylbutyl)-sulfon

Beispiele für Verbindungen der Formel III sind:

1,4-Bis-(1-benzoyl-isopropyl)-piperazin

2,7-Dibenzoyl-2,7-dimethyl-3,6-dioxaoctan

2,9-Dibenzoyl-2,9-dimethyl-3,8-dioxadecan

2,6-Dibenzoyl-2,6-dimethyl-3,5-dioxaheptan

N,N-Bis-(α -benzoyl-isopropyl)-butylamin

N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(α -benzoyl-isopropyl)-äthylendiamin

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:

1-Oxo-2-dimethylamino-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

1-Oxo-2-hydroxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

1-Oxo-2-hydroxy-2-methylindan.

Die Verbindungen der Formeln I, II, III und IV sind zum Teil bekannte Verbindungen, zum Teil handelt es sich um neue Verbindungen.

Bekannt sind Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist, Ar Phenyl, durch Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Furyl ist, R^1 und R^2 Methyl sind oder R^1 und R^2 zusammen Alkylen sind und X Hydroxy, Methoxy oder Nitrophenoxy ist.

Bekannt sind Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist, Ar Phenyl, Chlorphenyl oder Diphenylyl ist, R^1 und R^2 Methyl oder Morpholinomethyl sind oder R^1 und R^2 zusammen Alkylen sind und X eine Gruppe $-NR^5R^6$ ist, wobei R^5 und R^6 Alkyl oder Benzyl sind oder R^5 und R^6 zusammen Alkylen oder Oxaalkylen bedeuten.

Bekannt ist ferner eine Verbindung der Formel II, worin Ar Phenyl, R^1 Methyl, X Hydroxy und R^3 eine direkte Bindung ist.

Die bekannten Verbindungen wurden bisher nicht als Photoinitiatoren vorgeschlagen.

Die Erfindung betrifft auch die Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV, soweit sie neu sind. Gegenstand der Erfindung sind daher auch

a) Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist, Ar $C_{10}-C_{14}$ Aryl, durch eine oder mehrere der Gruppen CN, OH, -OPhenyl, -SAlk, $-SO_2Alk$, $-SO_2Phenyl$, $-COOAlk$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHAlk$, $-SO_2N(Alk)_2$, $-NHAlk$, oder $-NHCOAlk$ substituiertes C_6-C_{14} -Aryl, Thienyl, Pyridyl, Indanyl oder Tetrahydronaphthyl ist, X OH oder $-OAlk$ ist und R^1 und R^2 die eingangs gegebene Bedeutung haben.

b) Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist, X eine Gruppe $-OR^6$, und R^6 durch OH oder OAlk substituiertes C_1-C_6 Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl oder zusammen mit R^2 C_3-C_4 Alkylen oder $-CH_2-O-CH_2$ bedeutet, und Ar, R^1 und R^2 die eingangs gegebene Bedeutung haben.

c) Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist, X eine Gruppe $-OSiR^7(R^8)_2$ oder zusammen mit R^1 eine der Gruppen $-O-CH(R^9)-$, $-O-CH(R^9)-O-(CH_2)_{1-2}-$ oder $-OC_1-C_4$ Alkylen-, darstellt, R^7 C_2-C_4 Alkyl oder Phenyl ist und Ar, R^1 , R^2 und R^8 die eingangs gegebene Bedeutung haben.

d) Verbindungen der I, worin $n=1$ ist, Ar Phenyl, Halogenphenyl oder Diphenyl ist, X eine Gruppe $-NR^4R^5$ ist, R^1 C_2-C_8 Alkyl, durch OH, OAlk, C_2-C_8 Acyloxy, $-COOAlk$ oder CH substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_5-C_6 Cycloalkyl oder C_7-C_9 Phenylalkyl ist, R^2 eine der für R^1 angegebenen Bedeutung

hat oder Allyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^{13}$ ist oder zusammen mit $\text{R}^1\text{C}_4-\text{C}_6$ Alkylen oder C_3-C_4 Oxa- oder Azaalkylen bedeutet und R^4 , R^5 und R^{13} die eingangs gegebene Bedeutung haben.

e) Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist, Ar durch CN, Alk, OH, OAlk, -OPhenyl, -SAlk, $-\text{SO}_2\text{Alk}$, $-\text{SO}_2\text{Phenyl}$, $-\text{COOAlk}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHAlk}$, $-\text{SO}_2\text{N(Alk)}_2$, $-\text{NHAlk}$, $-\text{N(Alk)}_2$ oder $-\text{NHCOAlk}$ substituiertes Phenyl, Naphthyl, Thienyl, Pyridyl, Furyl, Indanyl oder Tetrahydronaphthyl ist, X eine Gruppe $-\text{NR}^4\text{R}^5$ darstellt und R^1 , R^2 , R^4 und R^5 die eingangs gegebene Bedeutung haben.

f) Verbindungen der Formel I, worin $n=2$ ist und Ar, X, R^1 und R^2 die eingangs gegebene Bedeutung haben.

g) Verbindungen der Formel II, worin R^3 eine direkte Bindung ist, X eine der Gruppen $-\text{NR}^4\text{R}^5$, $-\text{OR}^6$, $-\text{OSiR}^7(\text{R}^8)_2$ ist, R^6 C_1-C_{12} Alkyl, durch OH oder OAlk substituiertes C_2-C_4 Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl bedeutet und Ar, R^2 , R^4 , R^5 , R^7 und R^8 die eingangs gegebene Bedeutung haben.

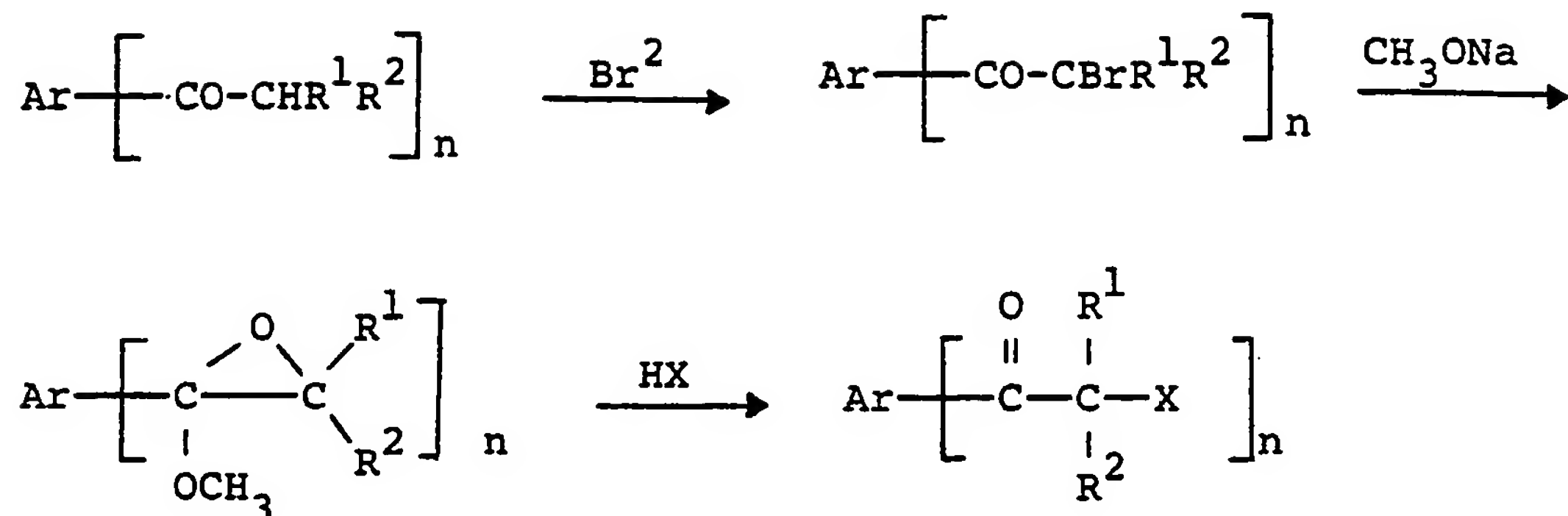
h) Verbindungen der Formel II, worin R^3 C_1-C_6 Alkylen, C_2-C_6 Oxaalkylen, C_2-C_6 Thia-, S-Oxothia- oder S-Dioxothiaalkylen, Phenylen, Diphenylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- bedeutet und Ar, R^2 , X und T die eingangs gegebene Bedeutung haben.

i) Verbindungen der Formel III, worin Ar, R^1 , R^2 , und X' die eingangs gegebene Bedeutung haben.

k) Verbindungen der Formel IV, worin R^1 , X, Y und Z die eingangs gegebene Bedeutung haben.

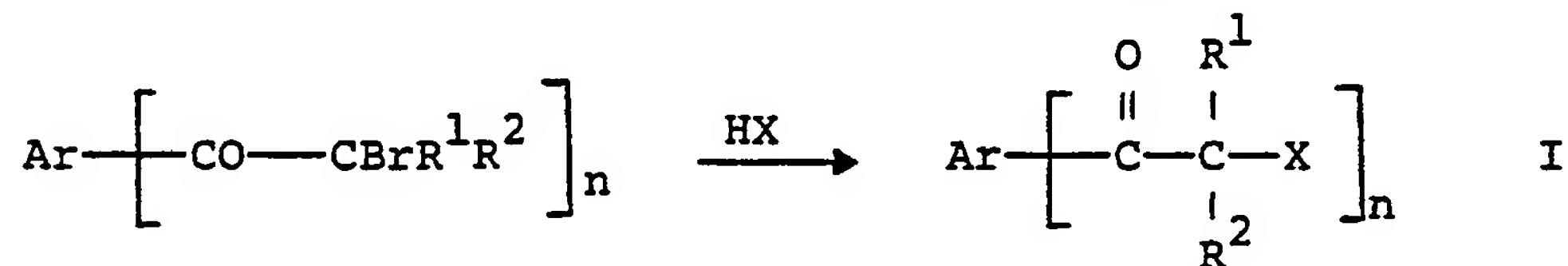
Diese neuen Verbindungen können in Analogie zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden, wofür verschiedene Methoden in Frage kommen.

So können die Verbindungen der Formel I aus aromatisch-aliphatischen Ketonen durch folgende Reaktionsstufen hergestellt werden:



Als HX können dabei Amine verwendet werden [C.L. Stevens, Ch. Hung Chang, J. Org. Chem. 27 (1962), 4392] oder Wasser [C.L. Stevens, E. Farkas, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 618 und C.L. Stevens, S.J. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 5976].

In vielen Fällen gelingt auch die direkte Umsetzung der α -Bromketone zu Verbindungen der Formel I,

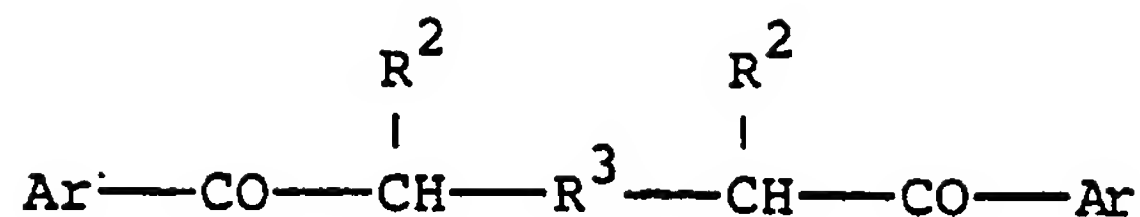


beispielsweise mit Aminen, Alkalihydroxiden oder Alkaliphenoxiden. Anstelle von Bromverbindungen können auch die entsprechenden Chlorverbindungen verwendet werden.

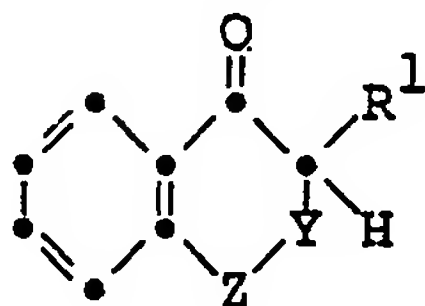
Die so erhältlichen Hydroxyketone der Formel I (X=OH) können nach den üblichen Methoden veräthert oder O-silyliert werden.

Verwendet man bei den oben angegebenen Reaktionen anstelle der monofunktionellen Verbindung HX eine difunktionelle Verbindung H-X'-H, so erhält man Verbindungen der Formel III.

Die Verbindungen der Formel II können analog denjenigen der Formel I hergestellt werden, indem man als Ausgangsmaterial Diketone der allgemeinen Formel



verwendet. Ebenfalls in analoger Weise erhält man die Verbindungen der Formel IV aus cyclischen Ketonen der Formel



als Ausgangsmaterial.

Verbindungen, der Formel I, in denen R^1 eine substituierte Alkylgruppe ist können aus den Verbindungen der Formel $\text{Ar}\{\text{CO}-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{X}\}_n$ durch Reaktion mit Aldehyden ($\text{R}^1 = \text{Hydroxyalkyl}$) oder mit einer additionsfähigen Vinylverbindung, z.B. mit Acrylsäureestern oder Acrylnitril gewonnen werden. In derselben Weise kann eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{13}$

als R^2 eingeführt werden, wobei man von einer Verbindung $\text{Ar}\{\text{CO}-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{X}\}_n$ ausgeht. Wenn sowohl R^1 wie R^2 substituiertes Alkyl ist, so können beide Substituenten gemeinsam eingeführt werden durch Reaktion einer Verbindung $\text{Ar}\{\text{CO}-\text{CH}_2-\text{X}\}_n$ mit mindestens 2 Mol eines Aldehydes oder einer Vinylverbindung. Aus den Hydroxyalkylgruppen R^1 und/oder R^2 lassen sich durch Verätherung oder Veresterung die entsprechenden Alkoxyalkyl- und Acyloxyalkylgruppen erhalten. Analog lassen sich auch Verbindungen der Formel II, III und IV mit substituierten Alkylgruppen als R^1 oder R^2 herstellen.

Verbindungen, in denen X zusammen mit R^1 eine Gruppe $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^9)-$ ist, stellen α -Oxydoketone dar und können durch Epoxydierung der entsprechenden α -Vinylketone hergestellt werden. Durch Umsetzung der Oxydoketone mit sekundären Aminen erhält man Verbindungen, in denen entweder $\text{X}=\text{OH}$ und R^1 eine Aminoalkylgruppe ist oder in denen $\text{X}=\text{NR}^4\text{R}^5$

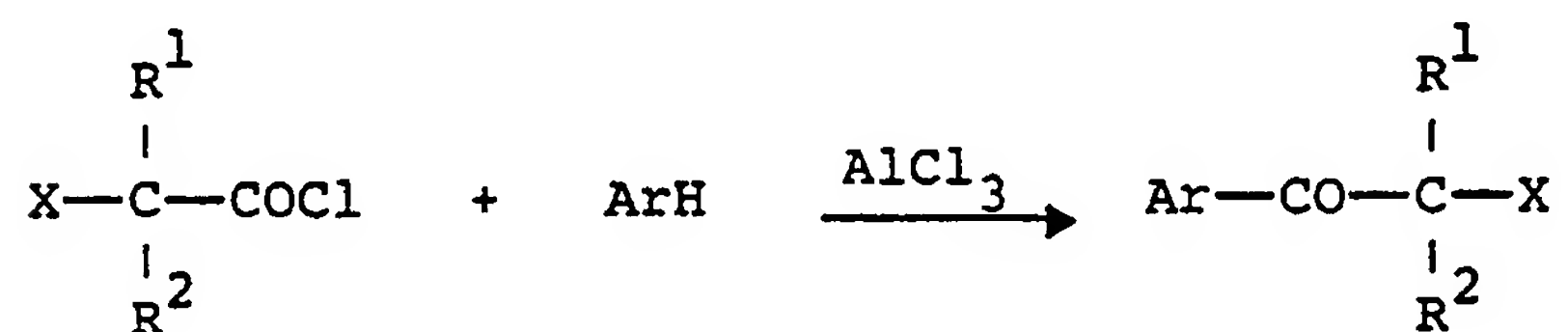
und R^1 eine Hydroxyalkylgruppe ist.

Addiert man an die α -Vinylketone Brom, so erhält man α,β -Dibromketone $Ar\{CO-CBr(R^1)-CBrAlk\}_n$.

Durch Umsatz der Dibromketone mit einem Mol eines primären Amins erhält man die entsprechenden α -Aziridino-ketone [J. Am. Chem. Soc. 65 (1943), 312], durch Umsatz mit 2 Mol eines sekundären Amins erhält man Verbindungen der Formel I, in denen $X = -NR^4R^5$ und R^2 ein Aminoalkylrest ist [J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 1886].

Aminoalkylgruppen als R^1 und/oder R^2 können auch durch die sogenannte Mannich-Reaktion eingeführt werden, wobei Ketone der Formel $Ar\{CO-CHR^1-X\}_n$ oder $Ar\{CO-CH_2-X\}_n$ mit 1 oder 2 Mol Formaldehyd und einem sekundären Amin umgesetzt werden.

Während alle diese aufgezählten Synthesemethoden von einem aromatisch-aliphatischen Keton ausgehen, in das auf verschiedene Weise ein Substituent X eingeführt wird, ist es in bestimmten Fällen auch möglich, den Substituenten X schon während der Keton-Synthese nach Friedel-Crafts einzuführen nach dem Reaktionsschema:



Dies setzt voraus, dass der Substituent X unter den Reaktionsbedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion nicht angegriffen wird. Auf diese Weise lassen sich z.B. bei Verwendung heterocyclischer Carbonsäurechloride Verbindungen der Formel I herstellen, in denen X und R^1 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Heteroring bilden.

Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formel I, II, III und IV als Initiatoren zur Photopolymerisation von ungesättigten Verbindungen oder Systemen, die

solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

Solche Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Monomere wie Ester von Acryl- oder Methacrylsäure, z.B. Methyl-, Aethyl-, n- oder tert. Butyl-, Isooctyl- oder Hydroxyäthylacrylat, Methyl- oder Aethylmethacrylat, Äthylen-diacrylat, Neopentyl-diacrylat, Trimethylolpropantrisacrylat, Pentaerythrit-tetraacrylat oder Pentaerythrittrisacrylat; Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide; Vinylester wie z.B. Vinylacetat, -propionat, -acrylat oder -succinat; sonstige Vinylverbindungen wie Vinyläther, Styrol, Alkylstyrole, Halogenstyrole, Divinylbenzol, Vinylnaphthalin, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid; Allylverbindungen wie Diallylphthalat, Diallylmaleat, Triallylisocyanurat, Triallylphosphat oder Äthylenglycol-diallyläther und die Mischungen von solchen ungesättigten Monomeren.

Photopolymerisierbare Verbindungen sind weiterhin ungesättigte Oligomere oder Polymere und deren Mischungen mit ungesättigten Monomeren. Hierzu zählen thermoplastische Harze, die ungesättigte Gruppen wie Fumarsäureester, Allylgruppen oder Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten. Meist sind diese ungesättigten Gruppen über funktionelle Gruppen an die Hauptkette dieser linearen Polymeren gebunden. Grosse Bedeutung haben Gemische von Oligomeren mit einfach und mehrfach ungesättigten Monomeren. Beispiele für solche Oligomere sind ungesättigte Polyester, ungesättigte Acrylharze und Isocyanat- oder Epoxid-modifizierte Acrylatoligomere sowie Polyätheracrylatoligomere. Beispiele für mehrfach ungesättigte Verbindungen sind vor allem die Acrylate von Diolen und Polyolen, z.B. Hexamethylen-diacrylat oder Pentaerythrit-tetraacrylat. Auch als einfach ungesättigte Monomere werden Acrylate bevorzugt wie z.B. Butylacrylat Phenylacrylat, Benzylacrylat, 2-Äthyl-hexylacrylat oder 2-Hydroxypropylacrylat. Man hat es durch Auswahl aus den ver-

schiedenen Vertretern der drei Komponenten in der Hand, die Konsistenz des unpolymerisierten Gemisches sowie die Plastizität des polymerisierten Harzes zu variieren.

Neben diesen Dreikomponenten-Gemischen spielen bei den Polyesterharzen vor allem Zweikomponenten-Gemische eine grosse Rolle. Diese bestehen meist aus einem ungesättigten Polyester und einer Vinylverbindung. Die ungesättigten Polyester sind oligomere Veresterungsprodukte mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure wie z.B. Malein-, Fumar- oder Citraconsäure, und meist mindestens einer gesättigten Dicarbonsäure, wie z.B. Phthalsäure, Bernsteinsäure, Sebazinsäure oder Isophthalsäure, mit Glykolen wie z.B. Aethylenglykol, Propandiol-1,2, Di- oder Triäthylenglykol oder Tetramethylenglykol, wobei zur Modifizierung meist auch Monocarbonsäuren und Monoalkohole mitverwendet werden. Diese ungesättigten Polyester werden üblicherweise in einer Vinyl- oder Allylverbindung gelöst, bevorzugt wird hierfür Styrol verwendet.

Photopolymerisierbare Systeme, wie sie für die verschiedenen Zwecke verwendet werden, enthalten meist ausser den photopolymerisierbaren Verbindungen und dem Photoinitiator eine Reihe sonstiger Zusätze. So ist es vielfach üblich, thermische Inhibitoren zuzusetzen, die vor allem während der Herstellung der Systeme durch Mischen der Komponenten vor einer vorzeitigen Polymerisation schützen sollen. Hierzu werden beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenyl, β -Naphthylamin oder β -Naphthole verwendet. Weiter können geringe Mengen von UV-Absorbern zugesetzt werden wie z.B. solche vom Benzotriazol- oder Benzophenontyp.

Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können Kupferverbindungen wie Kupfernaphthenat, -stearat, oder -octoat, Phosphorverbindungen wie Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triäthylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphat,

quartäre Ammoniumverbindungen wie Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethyl-benzylammoniumchlorid oder Hydroxylamin-derivate wie z.B. N-Diäthylhydroxylamin, zugesetzt werden. Weiterhin können die photopolymerisierbaren Systeme Kettenübertragungsmittel wie z.B. N-Methyldiäthanolamin, Triäthanolamin oder Cyclohexen enthalten.

Um die inhibierende Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschliessen setzt man photohärtbaren Systemen häufig Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zu. Diese schwimmen bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren aus und bilden eine transparente Oberflächenschicht, die den Zutritt von Luft verhindert. Auch durch Einführung von autoxydablen Gruppen, beispielsweise Allylgruppen, in das zu härtende Harz kann der Luftsauerstoff deaktiviert werden.

Die Photoinitiatoren können auch in Kombination mit radikalischen Initiatoren wie z.B. Peroxiden, Hydroperoxiden, Keton-peroxiden oder Percarbonsäureestern verwendet werden.

Photopolymerisierbare Systeme enthalten weiterhin - je nach Verwendungszweck - Füllstoffe wie Kieselsäure, Talkum oder Gips, Pigmente, Farbstoffe, Fasern, Thixotropiemittel oder Verlaufhilfsmittel.

Ferner können auch Kombinationen mit bekannten Photoinitiatoren, wie Benzoinäthern, Dialkoxyacetophenonen oder Benzilketalen, verwendet werden.

Besonders für die Photopolymerisation von dünnen Schichten und Druckfarben können Kombinationen der erfindungsgemässen Photoinitiatoren mit Aminen und/oder aromatischen Ketonen verwendet werden. Beispiele für Amine sind Triäthylamin, N-Methyldiäthanolamin, N-Dimethyläthanolamin oder p-Dimethylaminobenzoessäureester. Beispiele für Ketone sind Benzophenon, substituierte Benzophenonderivate, Michler's Keton, Antrachinon und Anthrachinonderivate, sowie Thioxanthon und dessen Derivate.

Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Gut geeignet sind die erfindungsgemässen Initiatoren auch für photohärtbare Systeme zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z.B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamide, und einem Photoinitiator verwendet. Filme oder Platten aus diesen Systemen werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Anteile anschliessend mit einem Lösungsmittel eluiert.

Ein weiteres Einsatzgebiet der UV-Härtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen für Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die UV-Härtung von Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die UV-Härtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Ettiketten, Schallplatten-Hüllen oder Buchumschlägen.

Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formeln I, II, III und IV auch als Initiatoren zur photochemischen Vernetzung von Polyolefinen verwendet werden. Hierfür kommen z.B. Polypropylen, Polybuten, Polyisobutylen sowie Copolymerisate wie z.B. Äthylen-Propylen-Copolymere in Frage, vorzugsweise jedoch Polyäthylen von niedrigen, mittlerer oder hoher Dichte.

Die Photoinitiatoren werden für die angeführten Anwendungsgebiete zweckmässig in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das photopolymerisierbare bzw. vernetzbare System, angewendet. Unter System ist hierbei das Gemisch aus der photopolymerisierbaren bzw. vernetzbaren Verbindung, dem Photo-

initiator und den sonstigen Füll- und Zusatzstoffen gemeint wie es in der jeweiligen Anwendung verwendet wird.

Der Zusatz der Photoinitiatoren zu den photopolymerisierbaren Systemen geschieht im allgemeinen durch einfaches Einrühren, da die meisten dieser Systeme flüssig oder gut löslich sind. Meist kommt es zu einer Lösung der erfindungsgemässen Initiatoren, wodurch deren gleichmässige Verteilung sowie die Transparenz der Polymerisate gewährleistet ist.

Die Polymerisation erfolgt nach den bekannten Methoden der Photopolymerisation durch Bestrahlung mit Licht, das reich an kurzwelliger Strahlung ist. Als Lichtquellen sind z.B. Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, sowie superaktinische Leuchtstoffröhren geeignet, deren Emissionsmaxima im Bereich zwischen 250 und 400 nm liegen.

Die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemässen Photoinitiatoren ist in den folgenden Beispielen näher beschrieben. Hierin bedeuten Teile Gewichtsteile, Prozente Gewichtsprozente und die Temperatur ist in Celsius-Graden angegeben.

Herstellung und Eigenschaften der in den Beispielen 1-6
verwendeten Verbindungen

Die Herstellung der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen geschah nach einer oder mehreren der Methoden A bis L.

Methode A Chlorierung von aromatisch-aliphatischen Ketonen



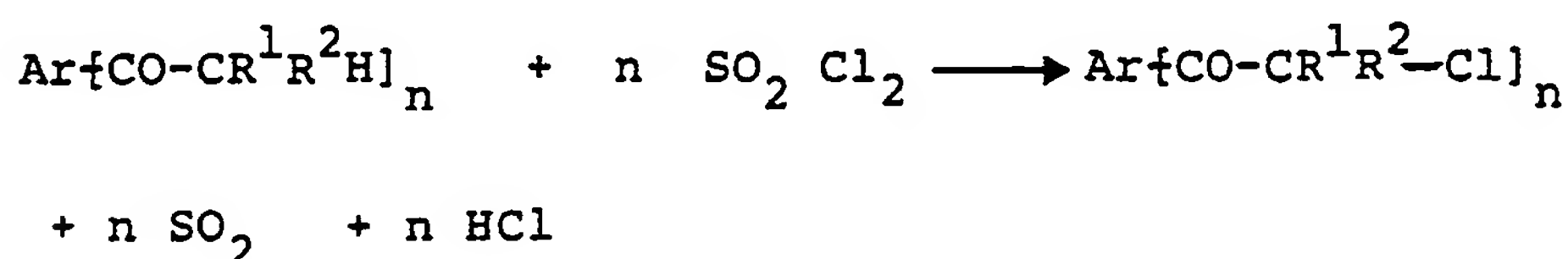
Zur Durchführung wird das Keton in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise in Tetrachlormethan, gelöst und bei 40-80°C die berechnete Menge Chlor in die Lösung eingeleitet. Dann wird zur Entfernung des gelösten HCl Stickstoff eingeleitet. Zum Schluss wird das Lösungsmittel abdestilliert. Eine Reinigung des erhaltenen Chlorketons ist meist nicht notwendig, das Produkt kann anschliessend nach Methode D, F oder H umgesetzt werden.

Methode B Bromierung von aromatisch-aliphatischen Ketonen



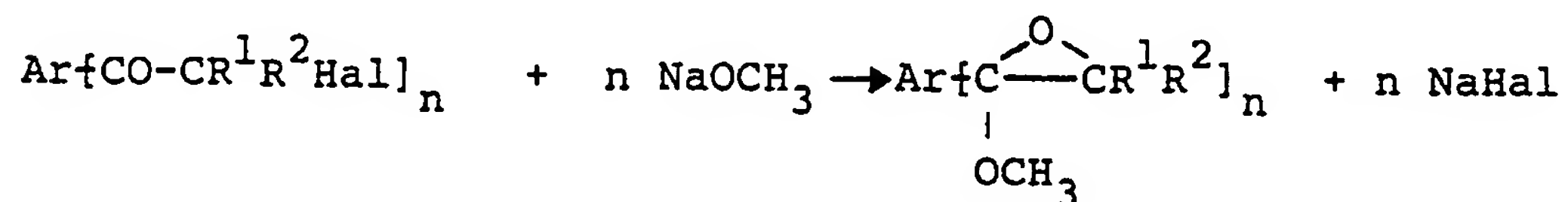
Zur Durchführung tropft man bei Raumtemperatur die berechnete Menge Brom in eine Lösung des Ketons, beispielsweise in CCl_4 . Die Aufarbeitung und Weiterverarbeitung geschieht wie bei Methode A.

Methode C Chlorierung mit Sulfurylchlorid



Das Sulfurylchlorid wird bei 40°C der CCl₄-Lösung des Ketons zugetropft. Aufarbeitung und Weiterverarbeitung wie bei Methode A.

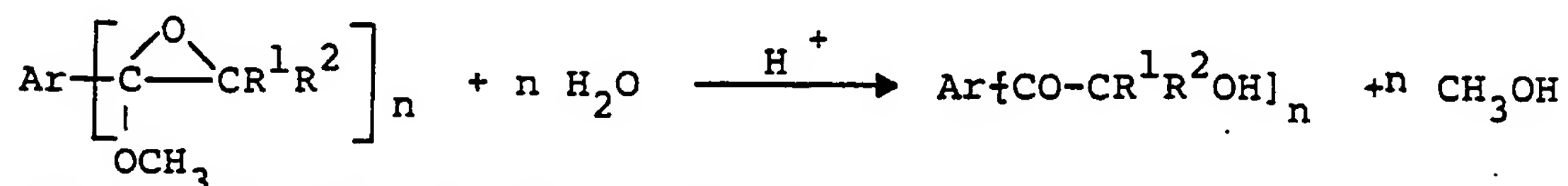
Methode D Herstellung der Epoxid-Zwischenprodukte



Hal = Cl oder Br

Das Halogenketon wird in Methanol gelöst und eine Lösung der stöchiometrischen Menge Natriummethoxid in Methanol wird bei Rückflusstemperatur zugetropft. Dann wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand auf Eiswasser gegossen und mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Umkristallisation oder Vakuum-Destillation gereinigt. Das Epoxid kann anschliessend nach Methode E oder G umgesetzt werden.

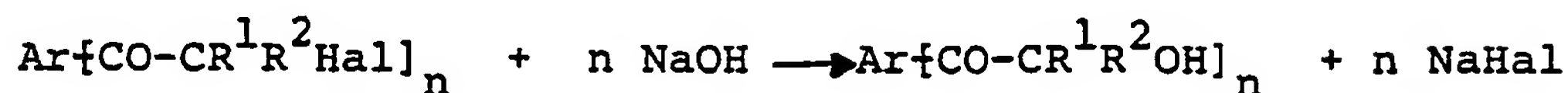
Methode E Hydrolyse der Epoxide



Das Epoxid wird mit der 2-5fachen Gewichtsmenge Wasser übergossen und unter Zusatz einer katalytischen Menge Mineralsäure 1-2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Aether extrahiert, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (rohes Hydroxyketon) wird durch Destillation oder Kristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

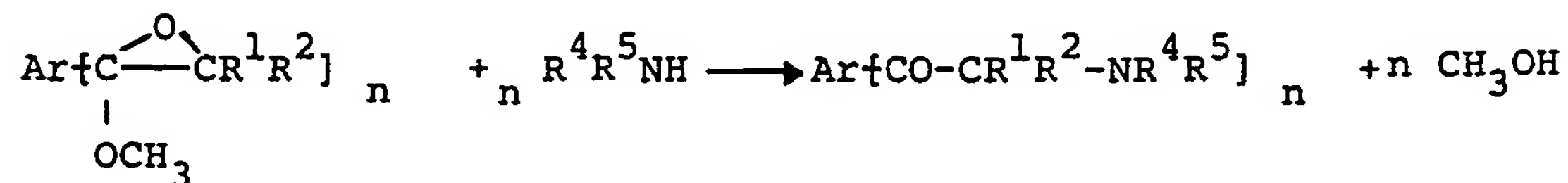
Die Eigenschaften der reinen α -Hydroxyketone sind in Tabelle 1 angegeben.

Methode F α -Hydroxyketone aus α -Halogenketonen



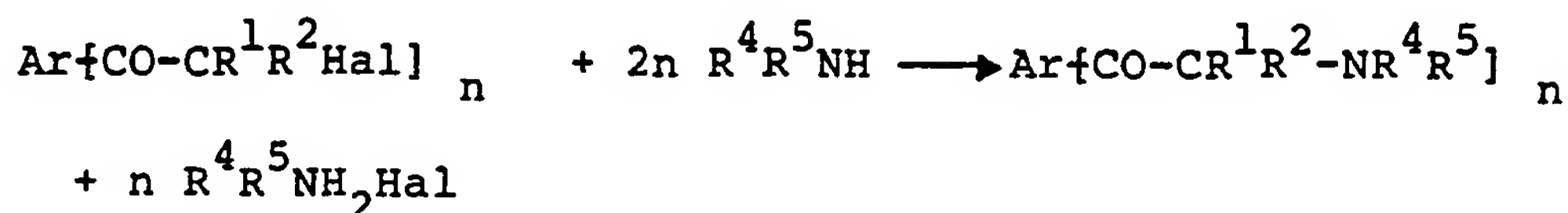
Das α -Halogenketon wird in verdünnter oder konzentrierter Natronlauge (20 % Ueberschuss an NaOH) unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung der Hydrolyse (Kontrolle durch Chromatographie) wird das rohe Hydroxyketon wie in E beschrieben isoliert und gereinigt. Die reinen Hydroxyketone sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Methode G α -Aminoketone aus den Epoxiden.

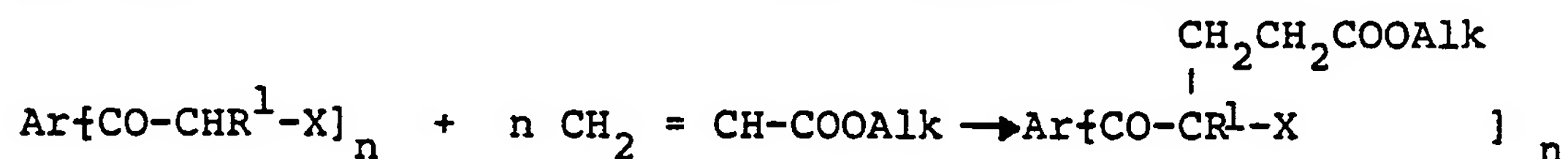


Das Epoxid wird entweder ohne Lösungsmittel oder unter Zusatz von wenig Toluol oder Xylol mit der stöchiometrischen Menge des Amins vernetzt und etwa 10-20 Std. bei 100-200°C reagieren gelassen. Bei niedrig-siedenden Aminen, wie z.B. Dimethylamin oder Diätylamin wird die Reaktion im Autoklaven ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird mit Benzol verdünnt, mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Die wässrige saure Lösung wird mit NaOH alkalisch gemacht, mit Aether extrahiert, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

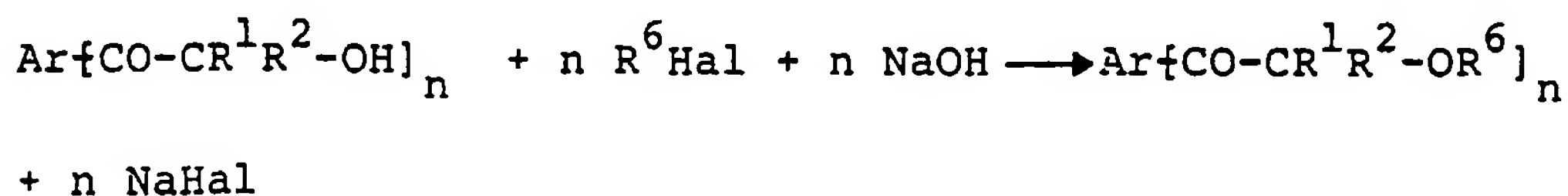
Die α -Aminoketone sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Methode H α -Aminoketone aus den α -Halogenketonen

Das α -Halogenketon wird unverdünnt oder mit Toluol verdünnt mit 2 Mol-Aequivalenten des Amins gemischt und 10-20 Std. auf 100-200°C erwärmt. Im Falle niedrig-siedender Amine wie z.B. Dimethylamin oder Diäthylamin wird die Umsetzung im Autoklaven durchgeführt. Isolierung und Reinigung geschieht wie bei Methode G.

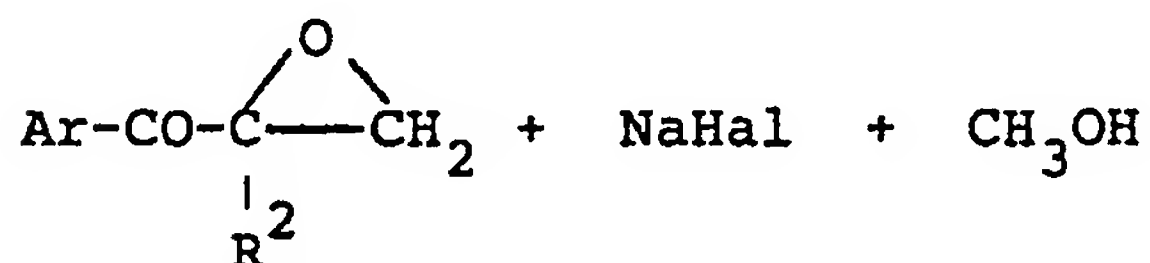
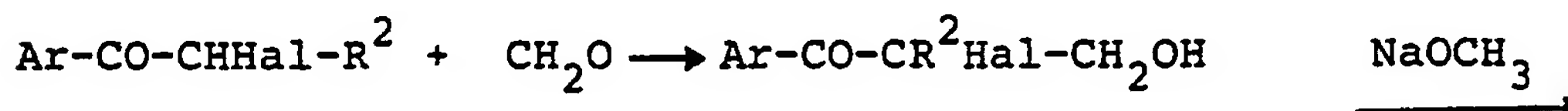
Methode I Einführung einer Carbalkoxyäthylgruppe

Das Keton wird in Dimethylsulfoxid gelöst, dazu fügt man 1,1 Mol-Aequivalent NaOH in Form von 4 n Natronlauge und lässt bei Raumtemperatur unter Kühlung 1,1 Mol-Aequivalent Acrylester zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser verdünnt und mit Toluol extrahiert. Die Toluollösung wird mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie oder Kristallisation gereinigt.

Methode K Verätherung von Hydroxyketonen

Das α -Hydroxyketon wird in etwa der 4-fachen Gewichtsmenge Dimethylsulfoxid gelöst und unter Kühlung auf 10-20°C und Rühren wird aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig 1 Mol-Aequivalent des Alkylhalogenids $R^6\text{Hal}$ und 1 Mol-Aequivalent konzentrierte Natronlauge zugetropft. Anschliessend wird 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann wird vom ausgeschiedenen Natriumhalogenid abfiltriert, das Filtrat mit Aether verdünnt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_n getrocknet und eingedampft. Das resultierende Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie, Kristallisation oder Vakuumdestillation gereinigt. Beispiele für verwendbare Halogenverbindungen sind Methyljodid, Isopropylbromid, Allylbromid, Cyclohexylbromid, Benzylchlorid oder Chloressigsäureäthylester. Statt eines Alkylhalogenides kann auch ein Dialkylsulfat oder Alkyl-arylsulfonat als Verätherungs-Reagens verwendet werden.

Methode L Ringschluss von X und R^1



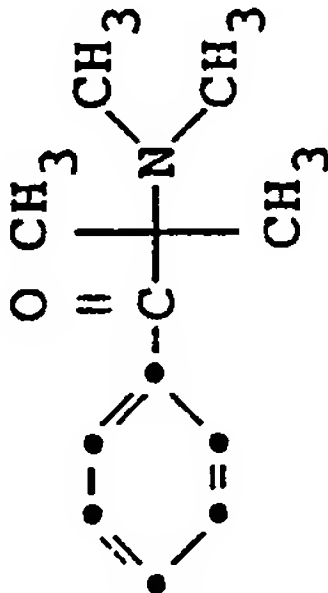
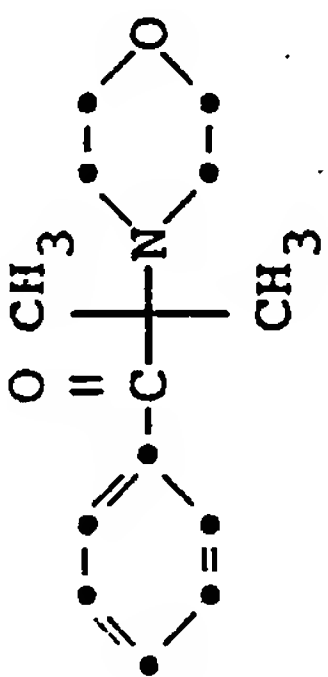
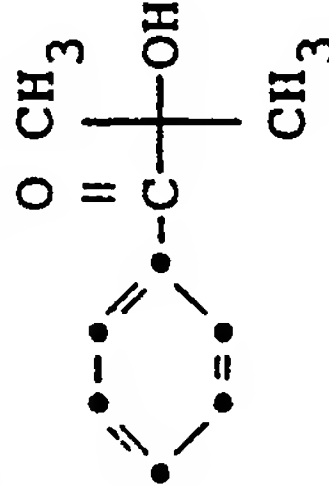
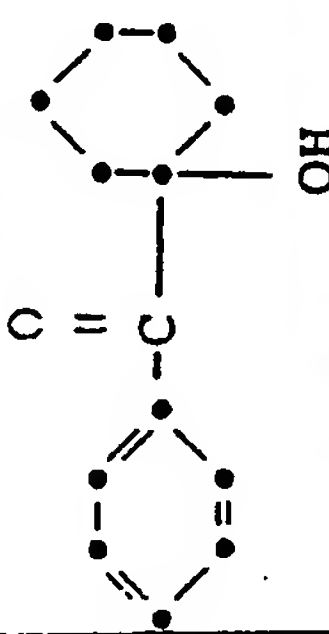
Paraformaldehyd wird in der 20fachen Gewichtsmenge Methanol gelöst. Dazu gibt man ein Mol-Aequivalent Natriummethoxid (gelöst in wenig Methanol) zu. Unter Kühlung auf 0 bis 5° wird eine konzentrierte Lösung des α -Halogenketons zuge- tropft. Anschliessend wird 1 Std. bei 5-10°C und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Aether auf das 2-3fache Volumen verdünnt und auf Eiswasser gegossen. Das Wasser wird dreimal mit Aether extrahiert,

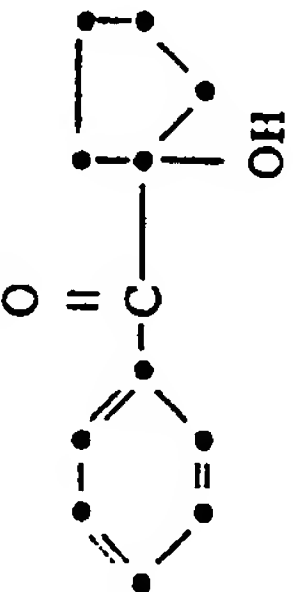
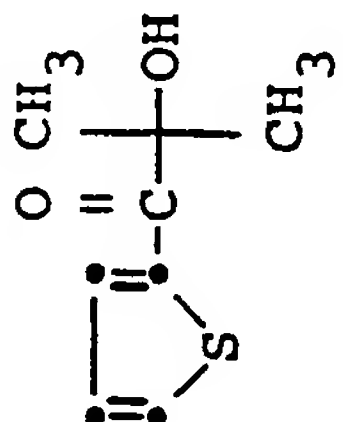
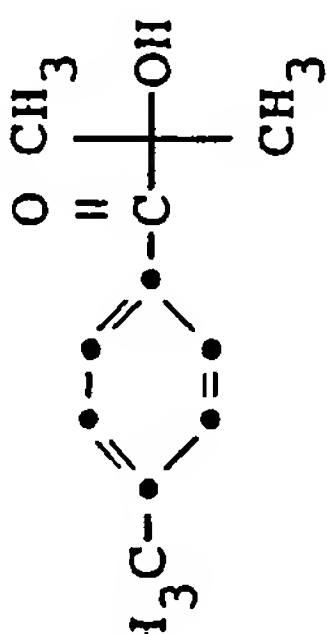
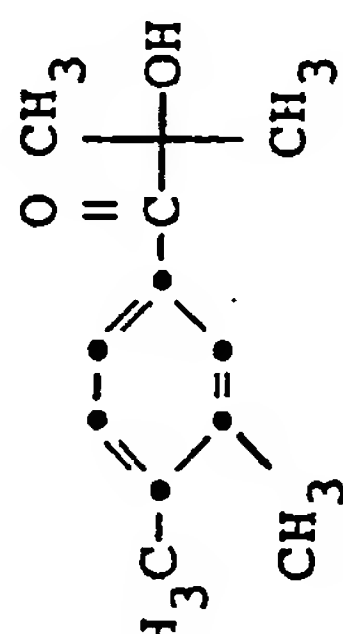
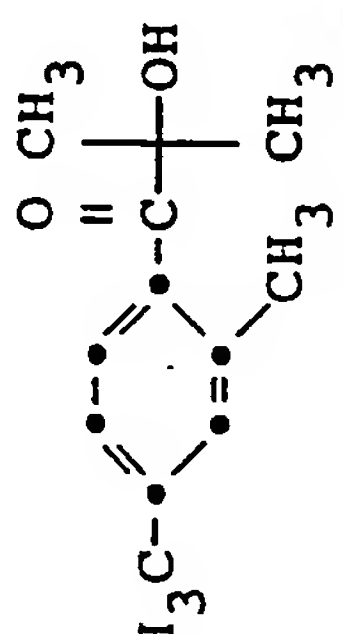
0003002

- 33 -

die vereinigten Aetherextrakte mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das resultierende Rohprodukt wird durch Destillation oder Säulenchromatographie gereinigt.

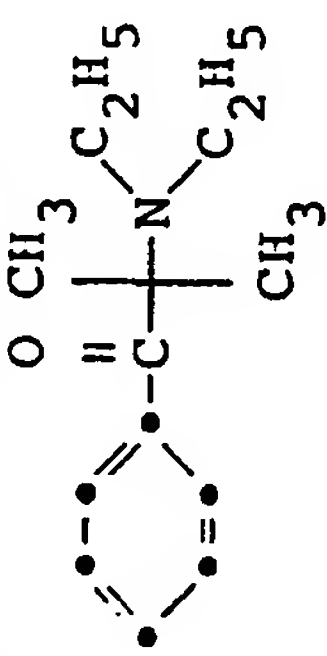
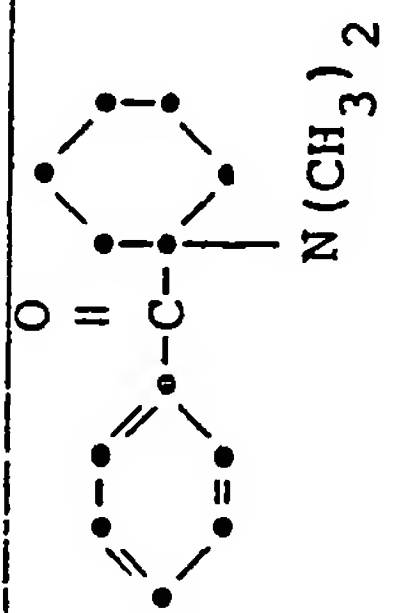
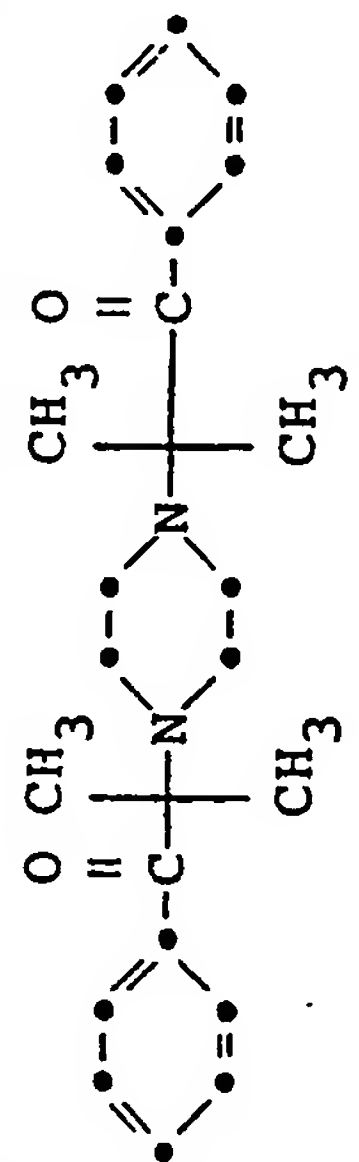
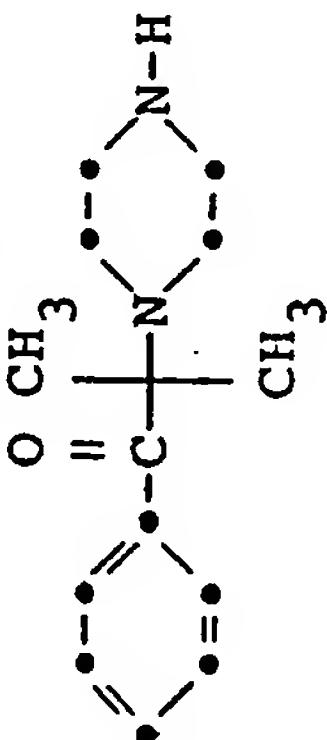
Tabelle 1

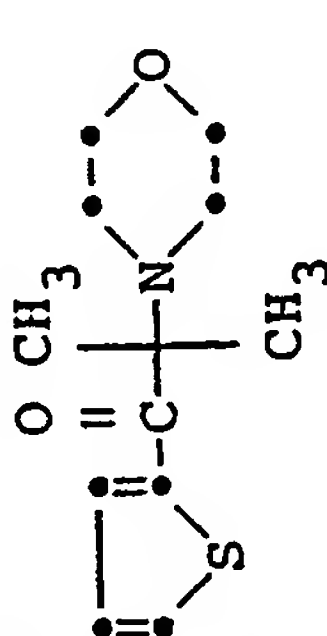
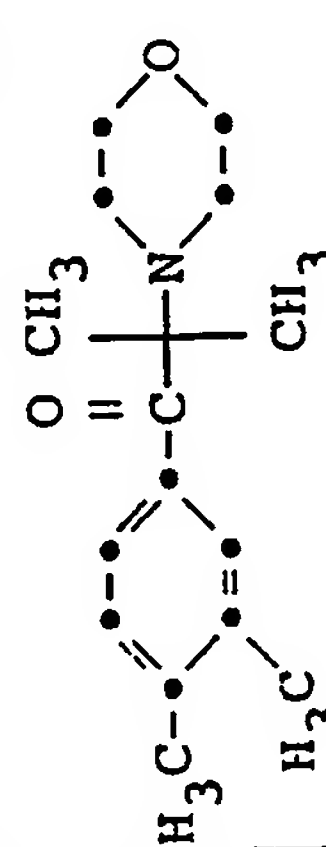
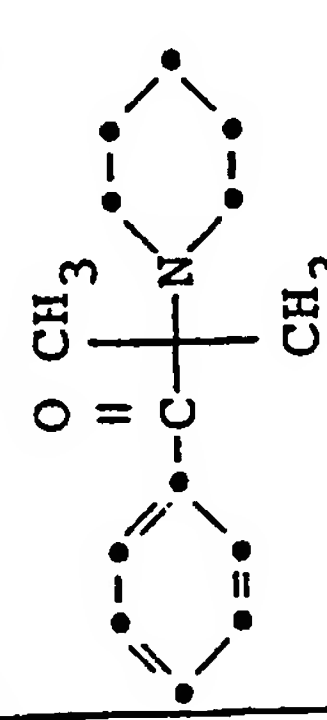
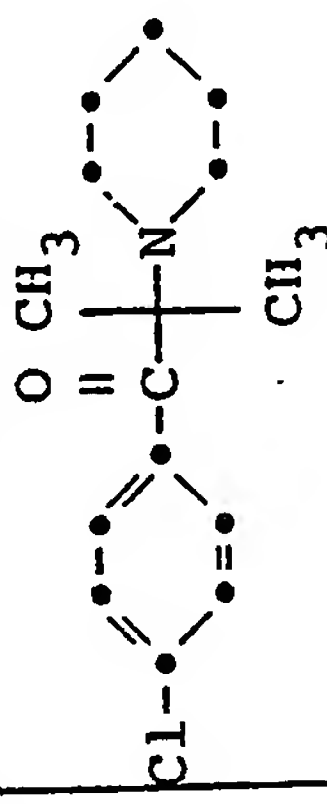
Verbin- dung	Formel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
1		B+D+G	Dest.	Kp 0,2 61°
2		A+D+G	Krist. (Petr.Aether)	Kp 0,02 110- 112° Smp. 78- 80°C
3		A+D+E oder B+F	Dest.	Kp8 120°
4		B+D+E	Krist. (Petr.Aether)	Smp. 42-50°

Verbin- dung	Formel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
5		B+D+E	Chromat.	Oel
6		B+D+E	Dest.	Kp 10 150° *)
7		B+D+E	Dest.	Kp 0,1 150° *)
8		B+D+E	Dest.	Kp 0,1 140° *)
9		B+D+E	Dest.	Kp 0,1 130° *)

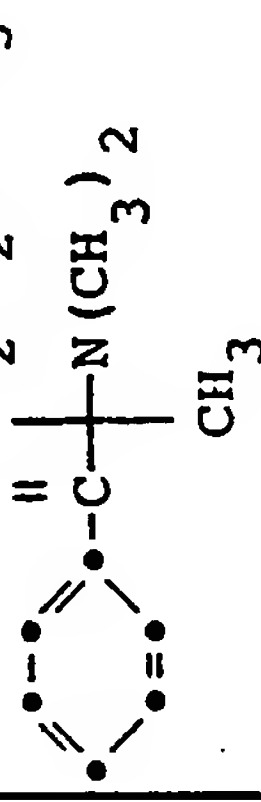
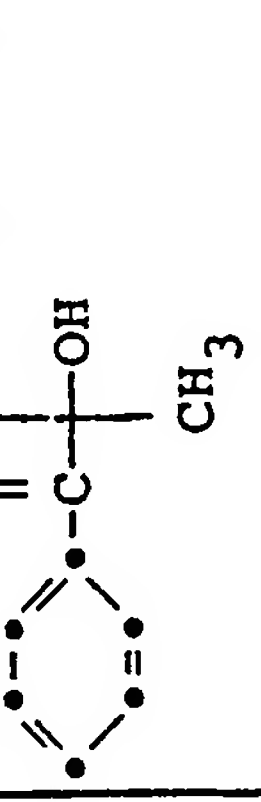
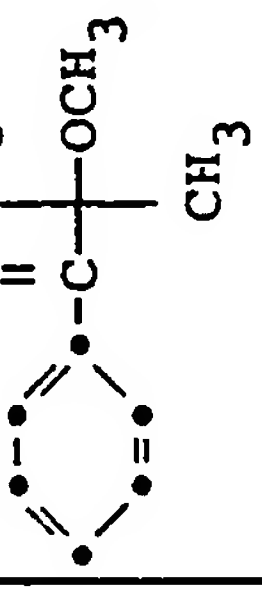
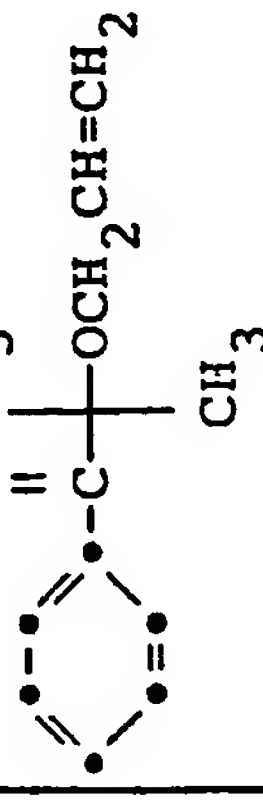
Verbin- dung	Formel	Herstellun- gs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
14		C+F	Chromat.	Smp. 103-105°
15		C+F	Dest.	Smp 54-58° Kp 0,1 165°
16		B+D+E	Dest.	Kp 0,1 150° *)
17		C+D+E	Dest.	Kp 0,05 180° *)
18		B+D+E	Dest.	Wachs Kp 0,1 150° *)

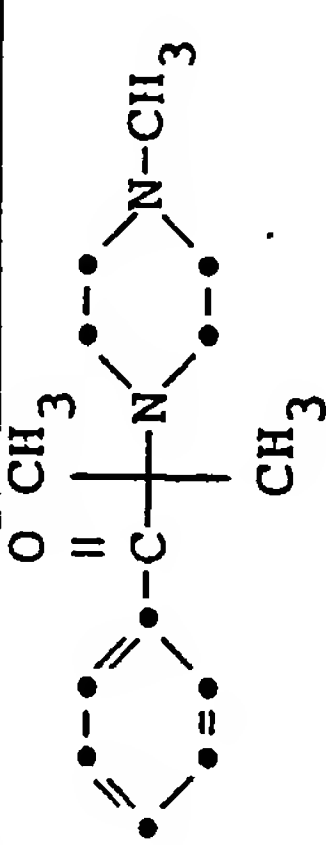
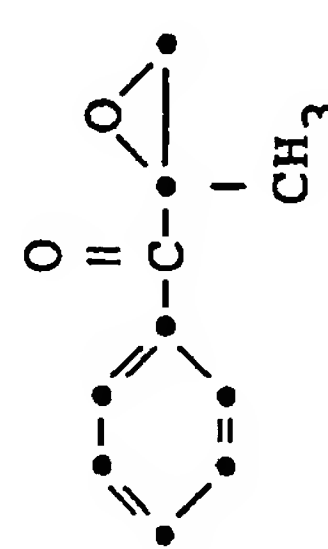
Verbin- dung	Formel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
19		B+D+E	Dest.	Kp 0,2 140° *) α: β-Isomer 6:1
20		B+D+E	Dest.	Kp 0,1 180° *)
21		B+D+E	Dest.	Kp 0,05 220° *) Wachs
22		B+F	Dest.	Kp 0,1 150° *)
23		B+D+E	Krist. (Diäthyläther)	Smp. 90-91°

Verbin- dung	Formel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
24		B+D+G	Dest.	Kp 0,1 150° *)
25		B+D+G	Chromat.	Oel
26		B+D+G	Krist. (Aethanol)	Smp. 141-143°
27		B+D+G	Dest.	Kp 0,1 150° *)

Verbin- dung	Formel	Herstellungsmethode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
28		B+D+G	Dest.	Kp 0,1 150° *)
29		B+D+G	Krist. (Diisopropyläther)	Smp. 110-112°
30		C+H oder A+D+G	Dest.	Smp. 34° *) Kp 0,05 150°
31		B+H	Dest.	Kp 0,150 ° *)

Verbin- dung	Formel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
32		B+D+G	Dest.	Kp 0,1 150° *)
33		B+H	Dest.	Kp 0,2 180° *)
34		C+H	Dest.	Kp 0,1 200° *)
35		B+D+G	Dest.	Smp. 68-71° Kp 0,1 210° *)
36		F	Chromat.	Smp 54°

Verbin- dung	Formel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
37		J	Chromat.	Oel
38		J	Chromat.	Oel
39		K	Chromat.	Oel
40		K	Chromat.	Oel

Verbin- dung	Formel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikalische Eigenschaften
41		B+D+G		Fp 38-41°
42		C+L	Dest.	Kp 24 130°

*) Temperatur des Luftbades bei Kugelrohrdestillation

Beispiel 1

Eine Harzmischung aus 80 Teilen Plex 6616 (Acrylatharz der Firma Röhm, Darmstadt), 20 Teilen Trimethylolpropan-tris-acrylat und 2 Teilen Photoinitiator wird mit einem Filmziehgerät in einer Dicke von 40 μm auf Glasplatten aufgezogen. Diese Filme werden ca. 20 Sekunden abgelüftet und anschliessend mit einem Hg-Mitteldruckbrenner (Hanovia-Gerät, Modell 45080) bestrahlt. Dabei werden die Proben auf einem Transportband mit einer solchen Geschwindigkeit unter der UV-Lampe vorbeibewegt, dass sich eine effektive Belichtungszeit von 0,16 Sekunden pro Durchlauf ergibt.

In der folgenden Tabelle 2 sind in der zweiten Spalte die Anzahl Durchläufe (D) angeführt, die notwendig waren, um klebfreie Filme zu erhalten.

In der dritten Spalte wird die Härte der Filme nach verschiedener Anzahl von Durchläufen, gemessen mit dem Pendelgerät nach König, angegeben.

Die letzte Spalte gibt die Lagerstabilität der Harz-Photoinitiator-Mischung im Dunkeln bei 60°C an.

Tabelle 2

Verwendeter Photoinitiator	Nötige Durchläufe	Pendelhärte nach König nach Anzahl Durchläufe (D)			Lagerstabilität in Tagen
Nr. 1	4	78 (4D)	94 (6D)	98 (8D)	> 30
Nr. 2	4	101 (4D)	114 (4D)	116 (8D)	> 30
Nr. 3	4	116 (4D)	119 (8D)	131 (8D)	> 30
Nr. 12	3	95 (3D)	101 (4D)	103 (5D)	
Nr. 24	3	73 (5D)			
Nr. 26	3	95 (3D)	102 (4D)	107 (5D)	< 30
Nr. 37	4	47 (3D)	72 (4D)	88 (5D)	< 30
α -Hydroxypropiophenon (Vergleich)	3	68 (3D)	75 (4D)	87 (5D)	1
α -Methylbenzoin (Vergleich)	5	49 (3D)	69 (4D)	91 (5D)	
Benzoin-tert.-butyläther (Vergleich)	5	93 (5D)	106 (7D)	113 (9D)	< 30
2-Phenyl-dimethoxyacetophenon (Vergleich)	6	112 (6D)	121 (8D)	130 (10D)	> 30
p-Methyl- α,α -dimorpholinoacetophenon (Vergleich)	8	92 (8D)	100 (10D)	109 (12D)	< 5
α,α -Dimorpholinoacetophenon (Vergleich)	17	84 (17D)	98 (19D)		< 1

Beispiel 2

Harzmischungen aus 60 Teilen Uvimer DV-530 (Urethanacrylat der Fa. Polychrom), 37 Teilen Hexandioldiacrylat und 3 Teilen Photoinitiator wurden in einer Filmdicke von 30 μm auf Glasplatten aufgezogen und wie in Beispiel 1 beschrieben, belichtet. Dabei wurden folgende Resultate erhalten.

Tabelle 3

Verwendeter Photoinitiator	Nötige Durchläufe bis zur Wischfertigkeit	Pendelhärte nach König in Abhängigkeit von D
Nr. 1	3	129 (3D)
Nr. 2	3	157 (7D)
Diäthoxyacetophenon (Vergleich)	10	156 (10D)
Benzoin-tert.-butyläther (Vergleich)	12	136 (12D)
2-Phenyldimethoxyacetophenon (Vergleich)	8	155 (8D)

Beispiel 3

2% Photoinitiator wurden in einem ungesättigten Polyesterharz (Crystic PKE 306, Fa. Maeder, Killwangen, Schweiz) gelöst. Diese Harzmischungen wurden in einer Filmdicke von 60 μm auf Glasplatten aufgetragen. Diese Filme wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, belichtet. Die folgende Tabelle 4 gibt die Anzahl Durchläufe durch das Belichtungsgerät bis zur Wischfestigkeit der Filme, sowie die Pendelhärte in Abhängigkeit von D wieder.

Tabelle 4

Verwendeter Photoinitiator	Nötige Durchläufe bis zur Wischfestigkeit	Pendelhärte nach König in Abhängigkeit von D
Nr. 1	13	21(13D) 34(15D) 62(17D)
Nr. 2	8	20(8D) 31(10D) 89(12D)
Nr. 3	10	28(10D) 71(12D) 109(12D)

Beispiel 4

Eine Harzmischung aus 90 Teilen Laromer LR 8496 (Acrylatharz der Firma BASF, BRD), 10 Teilen Hexandiol-diacrylat, 0,5 Teilen ByK 300 (Verlaufshilfsmittel der Firma ByK-Mallinckrodt, BRD) und 3 Teilen Photoinitiator für die Härtung unter Luft bzw. 0,5 Teilen Photoinitiator für die Härtung unter Stickstoff, wird mit einer 15 μ -Spirale elektromotorisch auf Kartons aufgetragen. Nach einer kurzen Abluftzeit wird mit einem UV-Gerät (Modell PPG-QC-Prozessor) mit einer UV-Lampe von 80 Watt/cm ausgehärtet. In der folgenden Tabelle 5 ist die maximale Transportgeschwindigkeit in m/Min angegeben, bei der unter Luft, bzw. unter Stickstoff klebfreie Filme erhalten wurden.

Tabelle 5

Verwendeter Photoinitiator	Transportgeschwindigkeit (m/Min)	
	Luft	Stickstoff
Nr. 3	20	100
Nr. 5	20	100
Nr. 7	30	100
Nr. 8	30	100
Nr. 9	5	80
Nr. 10	5	80
Nr. 12	3,3	80
Nr. 13	20	120
Nr. 29	10	90
Nr. 30	20	90

Beispiel 5

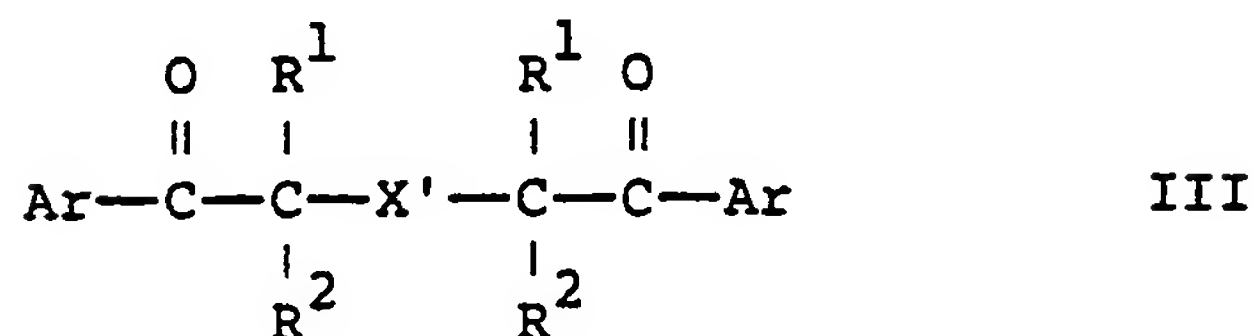
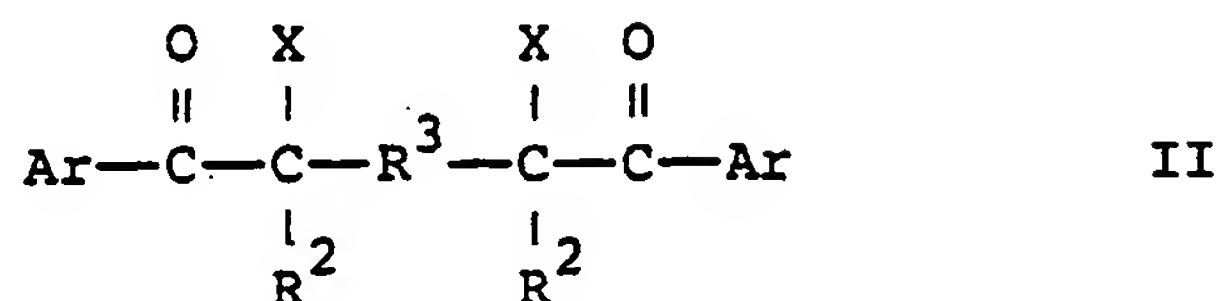
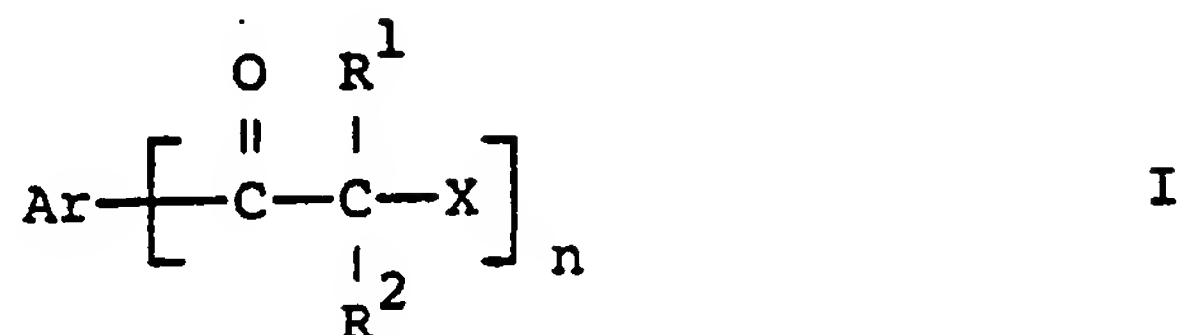
Eine Harzmischung aus 70 Teilen Ebecryl 593 (Polyesteracrylat der Firma UCB, Belgien), 30 Teilen Trimethylolpropantrisacrylat, 0,5 Teilen ByK 300 (Verlaufshilfsmittel der Firma ByK-Mallinckrodt, BRD), und 3 Teilen Photoinitiator wird mit einem Aufziehrahmen in einer Schichtdicke von 30-40 μ auf Glasplatten aufgetragen. Nach einer kurzen Abluftzeit wird mit einem UV-Laborgerät (Modell PPG/Q.C-Prozessor) mit einer UV-Lampe von 80 Watt/cm ausgehärtet. Nach der UV-Härtung wird 1/2 Stunde im Normklima gelagert und anschliessend die Pendelhärte nach König bestimmt. In der folgenden Tabelle 6 werden die gemessenen Pendelhärten in Abhängigkeit von der Transportgeschwindigkeit unter der Lampe notiert.

Tabelle 6

Verwendeter Photoinitiator	Pendelhärte in sec.	
	10 m/Min	25 m/Min
Nr. 3	154	146
Nr. 13	156	147
Nr. 14	138	137
Nr. 15	150	132
Nr. 16	161	152
Nr. 17	160	144
Nr. 21	155	143
Nr. 22	151	127
Nr. 27	162	154
Nr. 30	129	98
Nr. 32	146	129
Nr. 35	134	108
Nr. 38	139	116
Nr. 39	162	149
Nr. 40	153	131
Nr. 41	164	152

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV



worin n 1 oder 2 ist,

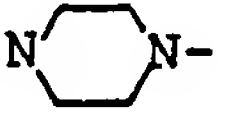
Ar, wenn $n=1$ ist, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Reste Cl, Br, CN, OH, C_1-C_{12} Alkyl, -OAlk, -OPhenyl, -SAlk, $-SCH_2CH_2OH$, -SPhenyl, $-SO_2Alk$, $-SO_2Phenyl$, $-COOAlk$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHAlk$, $-SO_2N(Alk)_2$, $-NHAlk$, $-N(Alk)_2$ oder NHCOPhenyl substituiertes C_6-C_{14} -Aryl, Thienyl, Pyridyl, Furyl, Indanyl oder Tetrahydronaphthyl darstellt und Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet und

- wenn $n=2$ ist, C_6-C_{12} Arylen, eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- oder einen zweiwertigen 9,10-Dihydroanthracenrest bedeutet,
- X eine der Gruppen $-NR^4R^5$, $-OR^6$, $-OSiR^7(R^8)_2$ oder zusammen mit R^1 eine Gruppe $-O-CH(R^9)-$, $-O-CH(R^9)-O-(CH_2)_{1-2}-$, oder $-O-C_1-C_4$ Alkylen- darstellt,
- X' eine der Gruppen $-NR^{10}-$, $-N(C_6-C_{14} \text{ Aryl})-$, $-N\text{---}N-$, $-N(R^{10})-R^{11}-N(R^{10})-$, $-O-$, $-O-R^{12}-O-$, $-O-SiR^7R^8-O-$ oder $-O-SiR^7R^8-O-SiR^7R^8-O-$,
- Y eine direkte Bindung oder $-CH_2-$ darstellt,
- Z $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$, oder $-C(CH_3)_2-$ darstellt,
- T $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, CH_2OCH_2 oder $-CH=CH-$ darstellt,
- R^1 in Formel I bei $n=1$ und $X=-OR^6$ unsubstituiertes oder durch C_2-C_8 Acyloxy, $-NR^4R^5$, $-COOAlk$ oder CN substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, C_5-C_6 Cycloalkyl oder C_7-C_9 Phenylalkyl bedeutet, und in allen anderen Fällen unsubstituiertes oder durch $-OH$, $OAlk$, C_2-C_8 Acyloxy, $-NR^4R^5$, $-COOAlk$ oder $-CN$ substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_4 Alkenyl, C_5-C_6 Cycloalkyl oder C_7-C_9 Phenylalkyl bedeutet,
- R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder eine Gruppe $-CH_2CH_2R^{13}$ ist, oder zusammen mit R^1 C_2-C_8 Alkylen oder C_3-C_9 Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,
- R^3 eine direkte Bindung, C_1-C_6 Alkylen, C_2-C_6 Oxaalkylen, C_2-C_6 Thia-, S-Oxothia- oder S-Dioxothiaalkylen, Phenylen, Diphenylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen bedeutet oder zusammen mit den beiden Substituenten R^2 und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen Cyclopentan- Cyclohexen-, Endomethylencyclohexan oder Cyclohexanring bildet,

- R^4 C_1-C_{12} Alkyl, durch -OH, OAlk oder -CN substituiertes C_2-C_4 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Cyclohexyl, C_7-C_9 Phenylalkyl, Phenyl oder durch Cl, Alk, OH, OAlk oder -COOAlk substituiertes Phenyl bedeutet,
- R^5 C_1-C_{12} Alkyl, durch OH, OAlk oder CN substituiertes C_2-C_4 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Cyclohexyl oder C_7-C_9 Phenylalkyl bedeutet oder zusammen mit $R^4 C_4-C_5$ Alkylen bedeutet, das durch -O- oder $-NR^{14}$ - unterbrochen sein kann, oder im Falle von Verbindungen der Formel I zusammen mit $R^2 C_1-C_9$ Alkylen oder Phenylalkylen oder C_2-C_3 Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,
- R^6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, durch Cl, Br, OH, OAlk, SAlk, C_2-C_8 Acyloxy, -COOAlk, -CONHAlk, $-CON(Alk)_2$ oder CN substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl, oder 2-Tetrahydropyranyl bedeutet,
- R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und C_1-C_4 Alkyl oder Phenyl bedeuten,
- R^9 Wasserstoff, C_1-C_8 Alkyl oder C_6-C_{14} Aryl,
- R^{10} C_1-C_8 Alkyl, Cyclohexyl oder Benzyl,
- R^{11} C_2-C_8 Alkylen, Xylylen, Phenylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen-,
- R^{12} C_1-C_8 Alkylen, C_4-C_6 Oxaalkylen oder Xylylen,
- R^{13} $-CONH_2$, -CONHAlk, $-CON(Alk)_2$, $-P(O)(OAlk)_2$, 2-Pyridyl oder 2-Oxo-1-pyrrolidinyl und
- R^{14} C_1-C_4 Alkyl, $-CH_2CH_2CN$ oder $-CH_2CH_2COOAlk$ bedeuten,

als Initiatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sowie für die photochemische Vernetzung von Polyolefinen.


2. Verwendung nach Anspruch 1 der im Anspruch 1 definierten Verbindungen mit Ausnahme der Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist und Ar Phenyl oder durch Cl, Br, Alkyl, Alkoxy oder Dialkylamino substituiertes Phenyl ist und X Hydroxy oder Alkoxy ist und R^1 und R^2 unsubstituiertes Alkyl darstellen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 von Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV, worin n 1 oder 2 ist, Ar, wenn n 1 ist, Aryl mit 6-14 C-Atomen, durch Cl, Br, CN, OH, Alk, -OAlk, -SAlk, -SO₂Alk, -SO₂Phenyl, -COOAlk, -SO₂NH₂, -SO₂NHAlk, oder -SO₂N(Alk)₂ substituiertes Phenyl oder Thienyl, Pyridyl oder Furyl darstellt, worin Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet, und wenn n 2 ist, Arylen mit 6-12 C-Atomen oder eine Gruppe Phenylene-T-Phenylene- und T -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- oder -CH=CH- bedeutet, X eine der Gruppen -NR⁴R⁵, -OR⁶ oder -O-Si(R⁷)(R⁸)₂ darstellt, X' eine der Gruppen -NR¹⁰-, -N(Phenyl)-, -N- oder -N(R¹⁰)-R¹¹-N(R¹⁰)- darstellt, Y eine direkte Bindung oder -CH₂- darstellt, Z -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- oder -C(CH₃) darstellt, R¹ Alkyl mit 1-8 C-Atomen, das durch OH, C₁-C₄ Alkoxy, C₂-C₈ Acyloxy, -COO-(C₁-C₄) Alkyl oder -CN substituiert sein kann, Cycloalkyl mit 5-6 C-Atomen oder Phenylalkyl mit 7-9 C-Atomen bedeutet, R² eine für R¹ gegebenen Bedeutungen hat oder R¹ und R² zusammen Alkylen mit 4-6 C-Atomen oder Oxa- oder Azaalkylen mit 3-4 C-Atomen bedeutet, R³ eine direkte Bindung, Alkylen mit 1-6 C-Atomen, Oxaalkylen mit 2-6 C-Atomen, Phenylene, Diphenylene, eine Gruppe -Phenylene-T-Phenylene- bedeutet, oder die beiden Substituenten R² zusammen mit R³ und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring bilden, R⁴ Alkyl mit 1-12 C-Atomen, durch -OH oder -OAlk substituiertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen, Allyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 7-9 C-Atomen, Phenyl

oder durch Cl, Alk, OH, -OAlk oder -COOAlk substituiertes Phenyl bedeutet, R^5 Alkyl mit 1-12 C-Atomen, durch -OH oder -OAlk substituiertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen, Allyl, Cyclohexyl oder Phenylalkyl mit 7-9 C-Atomen bedeutet, oder zusammen mit R^4 Alkylen mit 4-5 C-Atomen bedeutet, das durch -O-, -NH- oder -NAlk- unterbrochen sein kann, oder im Falle von Verbindungen der Formel I zusammen mit R^2 Alkylen oder Phenylalkylen mit 1-9 C-Atomen oder Oxa- oder Azaalkylen mit 2-3 C-Atomen bedeutet, R^6 Wasserstoff, Alkyl mit 1-12 C-Atomen, durch -OH oder -OAlk substituiertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl bedeutet oder zusammen mit R^2 Alkylen mit 3-4 C-Atomen bildet, R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Phenyl bedeuten, R^{10} Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Benzyl und R^{11} Alkylen mit 2-8 C-Atomen, Xylylen, Phenylen oder eine Gruppe -Phenylene-T-Phenylene- darstellt.

4. Verwendung nach Anspruch 3 der in Anspruch 3 definierten Verbindungen, mit Ausnahme der Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist und Ar Phenyl oder durch Cl, Br, Alkyl, Alkoxy oder Dialkylamino substituiertes Phenyl ist und X Hydroxy oder Alkoxy ist und R^1 und R^2 unsubstituiertes Alkyl darstellen.

5. Verwendung nach Anspruch 1 von Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV, worin $n=1$ oder 2 ist, Ar, wenn $n=1$ ist, Aryl mit 6-14 C-Atomen, durch Cl, Br, CN, OH, Alk, -OAlk, -SAlk, -SO₂Alk, -SO₂Phenyl, -COOAlk, -SO₂NH₂, -SO₂NHAlk, -SO₂N(Alk)₂, -NHAlk, -N(Alk)₂, Phenoxy oder -NHCOAlk substituiertes Phenyl oder Thienyl, Pyridyl oder Furyl darstellt, worin Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet, und wenn $n=2$ ist, Arylen mit 6-12 C-Atomen oder eine Gruppe -Phenylene-T-Phenylene- bedeutet, X eine der Gruppen -NR⁴R⁵, -OR⁶, -O-Si(R⁷)(R⁸)₂, Hydroxymethoxy, (C₁-C₄-Alkoxy)-methoxy, (C₂-C₈-Acyloxy)-methoxy

oder zusammen mit R^1 $-OCH(C_1-C_8-Alkyl)-O(CH_2)_{1-2}$, $-OCH(C_6-$
 $-OCH(C_6-C_{14}-Aryl)-O-(CH_2)_{1-2}$, $-OCH(C_1-C_8-Alkyl)-$ oder
 $-OCH(C_6-C_{14}-Aryl)-$ darstellt, X' eine der Gruppen $-NR^{10}$,
 $-N(Phenyl)-$,  oder $-N(R^{10})-R^{11}-N(R^{10})-$ darstellt,
 Y eine direkte Bindung oder $-CH_2-$ darstellt, Z $-O-$, $-S-$,
 $-SO_2-$, $-CH_2-$ oder $-C(CH_3)_2-$ darstellt, T $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$,
 $-CH_2-$ oder $-CH=CH-$ darstellt, R^1 in Formel I bei n gleich
1 und X gleich $-OR^6$ C_1-C_8 Alkyl, das durch C_2-C_8 Acyloxy,
 $-COO-(C_1-C_4)Alkyl$ oder $-CN$ substituiert sein kann, C_5-C_6 Cyc-
loalkyl oder C_7-C_9 Phenylalkyl bedeutet, und in allen ande-
ren Fällen Alkyl mit 1-8 C-Atomen, das durch OH , C_1-C_4 Alkoxy,
 C_2-C_8 Acyloxy, $-COO-(C_1-C_4)Alkyl$ oder $-CN$ substituiert
sein kann, Cycloalkyl mit 5-6 C-Atomen oder Phenylalkyl
mit 7-9 C-Atomen bedeutet, R^2 eine der für R^1 gegebenen
Bedeutungen hat oder Allyl, Methallyl, 2-Carbamoyläthyl,
2-($N-C_1-C_4-Alkyl$ carbamoyl)-äthyl, 2-($N,N-Di-C_1-C_4-Alkyl-$
carbamoyl)-äthyl, 2-(2-Pyridyl)-äthyl, 2-(2-Oxo-1-pyrro-
lidinyl)-äthyl oder 2-($Di-O-C_1-C_4-alkylphosphono$)-äthyl
ist, oder R^1 und R^2 zusammen Alkylen mit 4-6 C-Atomen oder
Oxa- oder Azaalkylen mit 3-4 C-Atomen bedeutet, oder R^1
und R^2 in Formel I zugleich Hydroxymethyl sind, R^3 eine
direkte Bindung, Alkylen mit 1-6 C-Atomen, C_2-C_6 -Oxaal-
kylen, C_2-C_6 -Thiaalkylen, C_2-C_6 -S-Oxothiaalkylen, C_2-C_6 -
S,S-Dioxo-thiaalkylen, Phenylen, Diphenylen oder eine Grup-
pe $-Phenylen-T-Phenylen-$ oder Cyclohexylen bedeutet, oder
die beiden Substituenten R^2 zusammen mit R^3 und den beiden
C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen
Cyclopentan- oder Cyclohexanring bilden, R^4 Alkyl mit 1-12
C-Atomen, durch $-OH$ oder $-OAlk$ substituiertes Alkyl mit 2-
4 C-Atomen, Allyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 7-9 C-Ato-
men, Phenyl oder durch Cl , Alk , OH , $-OAlk$ oder $-COOAlk$
substituiertes Phenyl bedeutet, R^5 Alkyl mit 1-12 C-Atomen,
durch $-OH$ oder $-OAlk$ substituiertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen,

Allyl, Cyclohexyl oder Phenylalkyl mit 7-9 C-Atomen bedeutet, oder zusammen mit R^4 Alkylen mit 4-5 C-Atomen bedeutet, das durch -O-, -NH- oder -NAlk- unterbrochen sein kann, oder im Falle von Verbindungen der Formel I zusammen mit R^2 Alkylen oder Phenylalkylen mit 1-9 C-Atomen oder Oxa- oder Azaalkylen mit 2-3 C-Atomen bedeutet, R^6 Wasserstoff, Alkyl mit 1-12 C-Atomen, durch -OH oder -OAlk substituiertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen, Allyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 7-9 C-Atomen, Phenyl oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl bedeutet, R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Phenyl bedeuten, R^{10} Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Benzyl und R^{11} Alkylen mit 2-8 C-Atomen, Xylylen, Phenylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- darstellt.

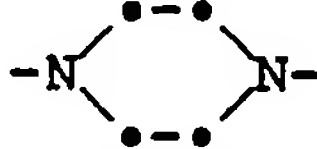
6. Verwendung gemäss Anspruch 5 der in Anspruch 5 definierten Verbindungen mit Ausnahme der Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist und Ar Phenyl oder durch Cl, Br, Alkyl, Alkoxy oder Dialkylamino substituiertes Phenyl ist und X Hydroxy oder Alkoxy ist und R^1 und R^2 unsubstituiertes Alkyl darstellen.

7. Verwendung gemäss Anspruch 5, von Verbindungen der Formeln I, II oder III, worin $n=1$ ist, Ar einen Tetrahydronaphthyl- oder Indanylrest darstellt und R^1 , R^2 und X die in Anspruch 5 gegebene Bedeutung haben.


8. Verwendung gemäss Anspruch 1 oder 5 von Verbindungen der Formel I oder II, worin X eine Gruppe $-NR^4R^5$ darstellt und R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Ar die in Anspruch 5 gegebene Bedeutung haben.

9. Verwendung gemäss Anspruch 1 oder 6 von Verbindungen der Formeln I oder II, worin X eine Gruppe $-OR^6$ ist und R^1 , R^2 , R^3 , R^6 und Ar die in Anspruch 1 oder 6 gegebene Bedeutung haben.

10. Verwendung gemäss Anspruch 1 oder 5 von Verbindungen der Formeln I oder II, worin X eine Gruppe $-\text{OSiR}^7(\text{R}^8)_2$ ist und R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , R^8 und Ar die in Anspruch 1 oder 5 gegebene Bedeutung haben.

11. Verwendung gemäss Anspruch 6 von Verbindungen der Formel I, II, III oder IV worin n 1 oder 2 ist, Ar, wenn n=1 ist, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Reste Cl, Br, -OAlk, OPhenyl, -COOAlk-, -N(Alk)₂, Alk oder -NHCOAlk substituiertes C₆-C₁₄-Aryl darstellt und Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet und wenn n=2 ist, C₆-C₁₂ Arylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- bedeutet, X eine der Gruppen $-\text{NR}^4\text{R}^5$ oder $-\text{OR}^6$ darstellt, X' eine der Gruppen  oder $-\text{N}(\text{R}^{10})-\text{R}^{11}-\text{N}(\text{R}^{10})-$ darstellt, Y eine direkte Bindung oder $-\text{CH}_2-$ darstellt, Z -O-, $-\text{CH}_2$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ darstellt, T -O- oder $-\text{CH}_2-$ darstellt, R^1 in Formel I bei n=1 und X= $-\text{OR}^6$ unsubstituiertes oder durch -COOAlk oder CN substituiertes C₁-C₈ Alkyl, oder C₇-C₉ Phenylalkyl bedeutet, und in allen anderen Fällen unsubstituiertes oder durch -OH, OAlk, -COOAlk oder -CN substituiertes C₁-C₈ Alkyl, oder C₇-C₉ Phenylalkyl bedeutet, R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder Allyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^{13}$ ist oder zusammen mit R^1 C₄-C₆ Alkylen oder C₃-C₄ Oxa- oder Azaalkylen bedeutet, R^3 eine direkte Bindung oder C₁-C₆ Alkylen bedeutet oder zusammen mit den beiden Substituenten R^2 und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring bildet, R^4 C₁-C₁₂ Alkyl, durch -OH oder OAlk substituiertes C₂-C₄ Alkyl, oder Allyl bedeutet, R^5 C₁-C₁₂ Alkyl, durch OH oder OAlk substituiertes C₂-C₄ Alkyl oder Allyl bedeutet oder zusammen mit R^4 C₄-C₅ Alkylen bedeutet, das durch -O- oder -NAlk- unter-

brochen sein kann, R^6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, durch OH oder OAlk substituiertes C_2-C_6 Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, Benzyl, Phenyl oder zusammen mit R^2 C_3-C_4 Alkylen oder $-CH_2-O-CH_2-$ bedeutet, R^{10} C_1-C_8 Alkyl, R^{11} C_2-C_8 Alkylen und R^{13} $-CONH_2$, $-CONHAlk$, $-CON(Alk)_2$, $-P(O)(OAlk)_2$ oder 2-Pyridyl bedeuten, mit Ausnahme der Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist und Ar Phenyl oder durch Cl, Br, Alkyl, Alkoxy oder Dialkylamino substituiertes Phenyl und X OH oder Alkoxy ist und R^1 und R^2 unsubstituiertes Alkyl sind.

12. Verwendung gemäss Anspruch 6 von Verbindungen der Formeln I, II oder III, worin $n=1$ oder 2 ist, Ar, wenn $n=1$ ist, unsubstituiertes oder durch Cl, Br, Alk, oder -OAlk substituiertes C_6-C_{14} -Aryl, darstellt und Alk einen Niederalkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet und wenn $n=2$ ist, C_6-C_{12} Arylen, oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- bedeutet, X eine der Gruppen $-NR^4R^5$ oder $-OR^6$ darstellt, X' die Gruppe  darstellt, T -O- oder $-CH_2-$ darstellt, R^1 C_1-C_8 Alkyl bedeutet, R^2 C_1-C_8 Alkyl oder Allyl ist, R^3 eine direkte Bindung oder C_1-C_6 Alkylen ist, R^4 C_1-C_{12} Alkyl bedeutet, R^5 C_1-C_{12} Alkyl bedeutet oder zusammen mit R^4 C_4-C_5 Alkylen bedeutet, das durch -O- oder -NAlk- unterbrochen sein kann und R^6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, durch OH oder OAlk substituiertes C_2-C_4 Alkyl, Allyl, Benzyl, Phenyl oder zusammen mit R^2 $-CH_2-O-CH_2-$ bedeutet, mit Ausnahme der Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ ist und Ar Phenyl oder durch Cl, Br, Alkyl, Alkoxy oder Dialkylamino substituiertes Phenyl ist und X Hydroxy oder Alkoxy ist und R^1 und R^2 unsubstituiertes Alkyl darstellen.

13. Verwendung gemäss Anspruch 6 von Verbindungen der Formel I, worin $n=1$ und $X=OH$ ist, R^1 und R^2 zusammen Alkylen mit 2-5 C-Atomen darstellen und Ar die in Anspruch 6 gegebene Bedeutung hat.
14. Verwendung gemäss Anspruch 6 von Verbindungen der Formel I, worin $n=2$ ist und Ar, R^1 , R^2 und X die in Anspruch 6 gegebene Bedeutung haben.
15. Verwendung gemäss Anspruch 6 von Verbindungen der Formel II oder III, worin Ar, R^1 , R^2 , R^3 , X und X' die in Anspruch 6 gegebene Bedeutung haben.
16. Verwendung gemäss Anspruch 6 von Verbindungen der Formeln I oder II, worin X Allyloxy C_1-C_6 Hydroxy- oder Alkoxyalkoxy, Benzyloxy oder Phenyloxy bedeutet oder zusammen mit R^2 $-O-CH_2-O-CH_2$ bedeutet und Ar, R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 6 gegebene Bedeutung haben.
17. Verwendung gemäss Anspruch 6 von Verbindungen der Formeln I, II oder III, worin Ar p-Phenoxyphenyl ist und R^1 , R^2 , R^3 , X und X' die in Anspruch 6 gegebene Bedeutung haben.
18. Verwendung gemäss Anspruch 7 von Verbindungen der Formel I, II oder III, worin $n=1$ ist, Ar ein Tetrahydronaphthylrest ist und R^1 , R^2 , R^3 , X und X' die in Anspruch 7 gegebene Bedeutung haben.
19. Photopolymerisierbares System, bestehend aus mindestens einer ungesättigten photopolymerisierbaren Verbindung und 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% einer der Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV des Anspruches 1 als Photoinitiator sowie gegebenenfalls weiteren bekannten und üblichen Zusatzstoffen.

20. Photopolymerisierbares System gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es als ungesättigte Verbindung einen oder mehrere Ester der Acryl- oder Methacrylsäure enthält.
21. Photopolymerisierbares System gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Druckfarbe handelt.
22. Photochemisch vernetzbares System, bestehend aus einem Polyolefin und 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% einer Verbindung der Formeln I, II, III oder IV des Anspruches 1 als Photoinitiator.
23. Photochemisch vernetzbares System gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolefin ein Polyäthylen ist.
24. Verfahren zur Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Photoinitiator eine Verbindung der Formel I, II, III oder IV des Anspruches 1 verwendet.
25. Verfahren zur photochemischen Vernetzung von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Photoinitiator eine Verbindung der Formel I, II, III oder IV des Anspruches 1 verwendet.
26. Verbindungen der Formel I des Anspruches 1, worin $n=1$ ist, Ar $C_{10}-C_{14}$ Aryl, durch eine oder mehrere der Gruppen CN, -OH, -OPhenyl, -SAlk, -SO₂Alk, -SO₂Phenyl, -COOAlk, -SO₂NH₂, -SO₂NHAlk, -SO₂N(Alk)₂, -NHAlk oder -NHCOAlk substituiertes Phenyl, Thienyl, Pyridyl, Indanyl oder Tetrahydronaphthyl ist, X OH oder -OAlk ist und R¹ und R² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

27. Verbindungen der Formel I des Anspruchs 1, worin $n=1$ ist, X eine Gruppe $-OR^6$ und R^6 durch OH oder OAlk, substituiertes C_1-C_6 Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl oder zusammen mit R^2 C_3-C_4 Alkylen oder $-CH_2-O-CH_2-$ bedeutet, und Ar, R^1 und R^2 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

28. Verbindungen der Formel I des Anspruchs 1, worin $n=1$ ist, X eine Gruppe $-OSiR^7(R^8)_2$ oder zusammen mit R^1 eine der Gruppen $-O-CH(R^9)-$, $-O-CH(R^9)-O-(CH_2)_{1-2}-$ oder $-OC_1-C_4$ Alkylen- darstellt, R^7 C_2-C_4 Alkyl oder Phenyl ist und Ar, R^1 , R^2 und R^8 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

29. Verbindungen der Formel I des Anspruchs 1, worin $n=1$ ist, Ar Phenyl, Halogenphenyl oder Diphenyl ist, X eine Gruppe $-NR^4R^5$ ist, R^1 C_2-C_8 Alkyl, durch OH, OAlk, C_2-C_8 Acyloxy, $-COOAlk$ oder CN substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_5-C_6 Cycloalkyl oder C_7-C_9 Phenylalkyl ist, R^2 eine der für R^1 angegebene Bedeutung hat oder Allyl oder eine Gruppe $-CH_2CH_2R^{13}$ ist oder zusammen mit R^1 C_4-C_6 Alkylen oder C_3-C_4 Oxa- oder Azaalkylen bedeutet und R^4 , R^5 und R^{13} die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

30. Verbindungen der Formel I des Anspruchs 1, worin $n=1$ ist, Ar durch CN, OH, Alk, OAlk, $-OPh$, $-SAlk$, $-SO_2Alk$, $-SO_2Phenyl$, $-COOAlk$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHAlk$, $-SO_2N(Alk)_2$, $-NHAlk$, $-N(Alk)_2$ oder $-NHCOAlk$ substituiertes Phenyl, Naphthyl, Thienyl, Pyridyl, Furyl, Indanyl oder Tetrahydronaphthyl ist, X eine Gruppe $-NR^4R^5$ darstellt und R^1 , R^2 , R^4 und R^5 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

31. Verbindungen der Formel I des Anspruches 1, worin $n=2$ ist und Ar, X, R^1 und R^2 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

32. Verbindungen der Formel II des Anspruches 1, worin R^3 eine direkte Bindung ist, X eine der Gruppen $-NR^4R^5$, $-OR^6$, $-OSiR^7(R^8)_2$ ist, R^6 C_1-C_{12} Alkyl, durch OH oder OAlk substituiertes C_2-C_4 Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder durch Cl oder Alk substituiertes Phenyl bedeutet und Ar, R^2 , R^4 , R^5 , R^7 und R^8 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

33. Verbindungen der Formel II des Anspruches 1, worin R^3 C_1-C_6 Alkylen, C_2-C_6 Oxaalkylen, C_2-C_6 Thia-, S-Oxothia- oder S-Dioxothiaalkylen, Phenylen, Diphenylen oder eine Gruppe -Phenylen-T-Phenylen- bedeutet und Ar, R^2 , X und T die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

34. Verbindungen der Formel III des Anspruches 1, worin Ar, R^1 , R^2 und X' die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

35. Verbindungen der Formel IV des Anspruches 1, worin R^1 , X, Y und Z die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

36. Verbindungen der Formel I, II oder III des Anspruches 1, worin Ar 4-Halogenphenyl ist und R^1 , R^2 , R^3 , X und X' die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben

37. 2-Allyloxy-2-methyl-propiophenon als Verbindung des Anspruches 27.

38. 2-Benzylloxy-2-methyl-propiophenon als Verbindung des Anspruches 27.

39. 2-Hydroxy-2-methyl-(p-phenoxypropiophenon) als Verbindung des Anspruches 26.

40. 6-(2-Hydroxyisobutyryl)-tetrahydronaphthalin als Verbindung des Anspruches 26.

41. 2-Methylthiomethoxy-2-methyl-propioophenon.

42. 2-Hydroxy-2-methyl-(p-chlorpropiophenon) als Verbindung des Anspruches 36.

43. 4,4'-Bis-(α -hydroxy-isobutyryl)-diphenyloxid als Verbindung des Anspruches 31.

44. 4,4'-Bis-(α -hydroxy-isobutyryl)-diphenylmethan als Verbindung des Anspruches 31.

45. Verwendung gemäss Anspruch 1 der Verbindungen der Ansprüche 37 bis 44.

46. Verwendung gemäss Anspruch 1 von 1-Benzoyl-cyclohexanol.

47. Verwendung gemäss Anspruch 1 von 1-Benzoyl-cyclopentanol



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003002
Nummer der Anmeldung

EP 78 81 003

2.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
			C 08 L 23/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)